



## **TRABAJO FIN DE MÁSTER**

Máster en Física

**Degradación de PET en ambiente Marciano: Implicaciones para la detectabilidad de orgánicos en la superficie de Marte**

*Autor: Sofía Julve González*

*Tutores: Guillermo López Reyes, Jose Antonio Manrique*



---

## **Agradecimientos.**

*Me gustaría agradecer la ayuda y el esfuerzo recibido por parte de los tutores de este TFM, G. López y J.A.Manrique, y la cooperación por todos los miembros del grupo de investigación ERICA, donde se ha realizado este proyecto y del cual he tenido la suerte de formar parte.*

*Además, aprecio mucho la posibilidad en la colaboración con otros investigadores en la redacción de artículos y la posibilidad de presentar un abstract y un póster en la 7<sup>a</sup> edición de la Reunión de Ciencias Planetarias y Exploración del Sistema Solar (CPESS-7). También agradecer el apoyo recibido por parte de familiares, amigos y profesores durante este periodo de estudios de Máster.*

---

## Abstract

The search for biomarkers on the rocky surface of Mars has been a target of study in recent planetary exploration missions. To this aim, Mars2020 aims to understand the evolution of organic samples by means of Raman spectral studies on a reference PET sample included in the SuperCam calibration instrument (SCCT). The increased amount of UV radiation that the Martian surface receives, produced by the atmospheric and climatic conditions of the planet, induces changes in the PET, causing degradation and making it difficult to search for organics. Within this framework, an experimental laboratory study has been carried out to recreate the degradation mechanisms that can occur due to variations in temperature and UV radiation. For this purpose, experimental equipment has been characterised which allows UV spectral emission similar to that found on Mars. The measurements are carried out for three working temperatures (-50 °C, -20 °C y 0 °C) and an atmosphere of N<sub>2</sub>.

Different radiation experiments have been performed using different optical elements, previously characterised, as radiation filtering devices. These systems have helped to understand the spectral evolution produced by the degradation. The results obtained show that it is not possible, by means of the experimental setup, to reduce the degradation only to effects produced by UV radiation, but that the heating of the sample by the high doses of IR also plays an important role, obtaining as results degradations by combined effects of UV + IR radiation. In this work we also demonstrate how seasonal variations of temperature on Mars can modulate the degradation process, what concurs with observations by the SuperCam team.

---

## Resumen

La búsqueda de biomarcadores en la superficie rocosa de Marte ha sido objetivo de estudio en la últimas misiones de exploración planetaria. Para ello, Mars2020 pretende comprender la evolución de muestras orgánicas por medio de estudios espectrales Raman sobre una muestra de PET de referencia incluida en el instrumento de calibración de SuperCam (SCCT). La mayor cantidad de radiación UV que recibe la superficie marciana producida por las condiciones atmosféricas y climáticas del planeta, inducen cambios en el PET causando degradación y dificultando la búsqueda de orgánicos. Bajo este marco de trabajo, se ha realizado un estudio experimental de laboratorio en el que se recrea los mecanismos de degradación que pueden tener lugar causados por las variaciones de la temperatura y la radiación UV. Para ello se ha caracterizado un equipo experimental el cual permite la emisión espectral UV similar a la encontrada en Marte. Las medidas se realizan para tres temperaturas de trabajo (-50 °C, -20 °C y 0 °C) y una atmósfera de N<sub>2</sub>.

Se han realizado diferentes experimentos de radiación usando distintos elementos ópticos, previamente caracterizados, como dispositivos de filtrado de la radiación. Estos sistemas han ayudado para entender la evolución espectral producida por la degradación. Los resultados que se obtienen muestran como no es posible, mediante el setup experimental, reducir la degradación únicamente a efectos producidos por radiación UV, si no que, el calentamiento que sufre la muestra por las altas dosis de IR también juega un papel importante, obteniendo como resultados degradaciones por efectos combinados de radiación UV + IR. En este trabajo también demostramos cómo las variaciones estacionales de temperatura en Marte pueden modular el proceso de degradación, lo que coincide con las observaciones del equipo de la SuperCam.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Radiación UV en Marte. . . . .	1
1.2. Mars2020: SuperCam Calibration Target. . . . .	3
1.3. PET Ertalyte (®). . . . .	5
<b>2. Motivaciones y objetivos</b>	<b>7</b>
<b>3. Materiales y métodos</b>	<b>8</b>
3.1. Muestras e instrumentación utilizada. . . . .	8
3.2. Diseño y montaje experimental. . . . .	8
3.3. Procedimiento de Radiación. . . . .	11
3.4. Adquisición de espectros. . . . .	12
3.5. Tratamiento y análisis espectral. . . . .	13
3.6. Resumen de experimentos, objetivos y resultados esperados. . . . .	13
3.6.1. Análisis de parámetros del montaje experimental. . . . .	14
3.6.2. Estudio de la degradación del PET. . . . .	15
<b>4. Resultados y discusión.</b>	<b>18</b>
4.1. Caracterización del montaje experimental. . . . .	18
4.1.1. Estudio de la influencia de la atmósfera. . . . .	18
4.1.2. Caracterización de filtros y ventanas. . . . .	18
4.1.3. Caracterización de la radiación incidente. . . . .	20
4.1.4. Caracterización del PET. . . . .	23
4.2. Resultados en la degradación del PET. . . . .	25
4.2.1. Análisis de la dependencia de los espectros Raman con la temperatura. . . . .	25
4.2.2. Verificación del origen de la degradación (foto- vs termo- degradación). . . . .	29
4.2.3. Degradación del PET por efecto de radiación UV. . . . .	33
<b>5. Conclusiones</b>	<b>39</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Marte es uno de los entornos más interesantes del Sistema Solar desde el punto de vista astrobiológico. Evidencias científicas sugieren que en un pasado geológico, Marte, pudo tener un clima templado, compatible con agua líquida en superficie e incluso ciclos hídricos [1]. Marte fue, por tanto, un buen candidato para la emergencia de vida en el Sistema Solar.

Las condiciones ambientales en Marte cambiaron [2][3]. Aparte del impacto que este cambio pudo tener en los hipotéticos microorganismos de Marte, haciendo su entorno incompatible con el mantenimiento de la vida, este cambio juega un papel negativo en la preservación de los restos que esas formas de vida pudiesen dejar [4].

El impacto de la radiación UV, sin una atmósfera que la filtre y entre otros factores abrasivos, puede degradar las moléculas orgánicas dificultando su preservación y detección [5]. Por tanto, aprovechar las misiones de exploración planetaria para evaluar la dosis de radiación UV incidente sobre la superficie ha sido y es crucial para entender la evolución del planeta y su implicación en mecanismos en la degradación de materia orgánica [6] [7].

El presente trabajo se desarrolla en el marco de la misión Mars2020 de la NASA, con el rover Perseverance, en la que participa el grupo de investigación donde se realiza este trabajo. En concreto, se pretende dar soporte con ensayos de laboratorio a la degradación observada en una muestra de PET presente en el sistema de calibración del instrumento SuperCam de Perseverance [21]. Este rover aterrizó en el cráter Jezero, Marte, el 18 de febrero de 2021, y se encuentra actualmente operando en su superficie.

### 1.1. Radiación UV en Marte.

Las condiciones medioambientales marcianas que más van a influir en la conservación de materia orgánica son su atmósfera, climatología y el entorno radiativo en la superficie. La descripción medioambiental de la superficie es clave para el desarrollo de modelos

de laboratorio que simulen las condiciones marcianas en el estudio de la degradación y deterioro de las propiedades de la materia orgánica. Marte posee una atmósfera tenue, de muy baja densidad y compuesta mayoritariamente por CO<sub>2</sub>, lo cual significa que tiene una baja protección frente a la radiación ultravioleta que le llega, además de que no posee campo magnético. Otros factores atmosféricos que influyen en la radiación UV que llega a la superficie son los aerosoles suspendidos por la atmósfera o el polvo marciano que en ocasiones provocan tormenta de polvo que dispersan la radiación que llega. Por lo tanto, el flujo de radiación incidente en la superficie depende de la zona de Marte, y está influenciado por las nubes, el polvo o la estación del año, hora y latitud. Todo esto, llevan a los científicos a investigar estas condiciones climáticas que limitan la preservación de materia orgánica clave en la búsqueda de potenciales biomarcadores de vida microbiana presente o pasada.

La baja presión que posee la atmósfera de Marte (0,6 % la de la Tierra) experimenta cambios como consecuencia de la sublimación y condensación del CO<sub>2</sub> en los casquetes polares, lo que por tanto conlleva cambios en los ciclos estacionales. La presión registrada en Jezero entre norte y sur varía entre 625 Pa y 800 Pa. Esta tenue atmósfera contribuye a que la temperatura oscile ampliamente entre la noche y el día entre valores de 195 K y 260 K [8] [9]. Adicionalmente, se producen cambios notables de temperatura con las estaciones.

A diferencia que la atmósfera terrestre, la abundancia de CO<sub>2</sub> en Marte y los bajos niveles de ozono (la concentración de O<sub>3</sub> en Marte es aproximadamente un 1-2 % en comparación con la Tierra, que además se concentra en los polos en invierno y primavera [10]), hacen que la radiación UV sea mucho más intensa que en la tierra (ver figura 1.1). La cantidad de CO<sub>2</sub> atmosférico es significativo para cortar parte de la radiación UV-C ( longitudes de onda menores de 204 nm) y sirve como escudo para niveles más bajos de radiación (< 190 nm). El O<sub>3</sub> terrestre absorbe de manera significativa la banda Huggins (300 - 360 nm) y la banda Hartley (200 - 300 nm), mientras que la cantidad de Marte solo permite reducir en parte la banda con longitudes de onda más pequeña [12] [13] . En términos absolutos de flujo, si se analiza el flujo total de radiación entre 200 - 400 nm integrando bajo la curva se tienen valores comparables con la radiación total que llega a la Tierra debido a la mayor lejanía de Marte. Pero lógicamente es destacable como en Marte, las longitudes más cortas contribuyen a esta dosis total en una proporción mayor, indicando más flujo de UV de baja longitud de onda.

Otro factor con un alto potencial en la implicación de la preservación de materia orgánica es la oxidación que sufre este tipo de compuestos en la superficie del planeta [14]. En Marte, al no haber una atmósfera con O<sub>2</sub>, la capacidad de oxidación por influencia directa de

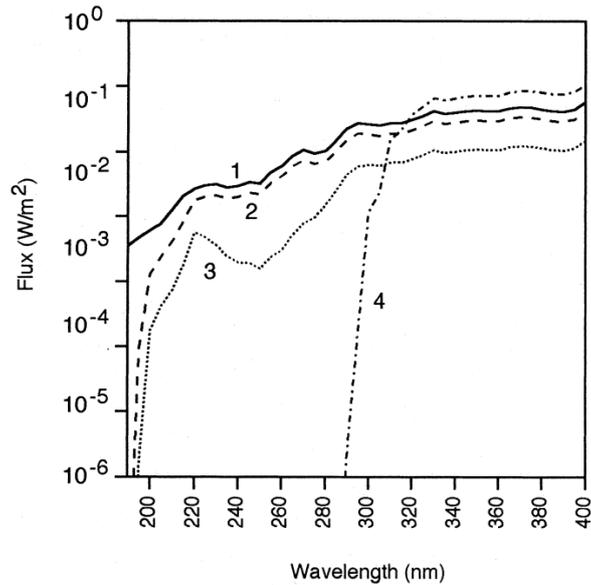


Figura 1.1: Curvas de irradiancia en la región UV de 190 a 400 nm. 1. El espectro que incide en la parte superior de la atmósfera marciana. 2. El espectro visto en la superficie de Marte para un ángulo de  $0^\circ$ . 3. El espectro observado en Marte a  $60^\circ N$  durante la primavera, cuando la columna de ozono marciana tamiza parte de la UVC de onda corta. En este caso ángulo cenital de  $40^\circ$  (valor típico de ángulo cenital bajo). 4. El espectro visto en la superficie de la Tierra para un ángulo cenital de  $0^\circ$ . [11].

la atmósfera es mucho menor que en la superficie terrestre, si bien se ha detectado en Marte la presencia de percloratos que pueden contribuir de forma clara a la degradación de materiales en contacto con estas sales. Sin embargo, no se espera que el PET de Mars 2020, colocado sobre el rover y en contacto únicamente con la atmósfera Marciana, pueda verse afectado significativamente por la minoritaria presencia de estos materiales.

## 1.2. Mars2020: SuperCam Calibration Target.

El principal enfoque en el que se centran las misiones de exploración planetaria de Marte en la última década, es la búsqueda de biomarcadores presentes en las rocas de la superficie [15]. Con este enfoque global, el rover Perseverance lleva dos años explorando la superficie del planeta rojo, centrándose en el entorno geológico del cráter Jezero, debido a su potencial geológico y astrobiológico [16] [17] [18]. En concreto, Mars2020 tiene tres objetivos clave para analizar si Marte albergó alguna vez vida: estudiar la historia y evolución del clima marciano, analizar la geología del planeta, así como su origen y evolución y preparar muestras geológicas con un alto potencial e interés astrobiológico en la preservación de materia orgánica y trazas de vida las cuales sirvan para una futura

misión de regreso a la Tierra (MARS Sample Return Mission) [19]. Para conseguir estos propósitos, el estudio y análisis de la evolución de la materia orgánica en Marte es crucial para la correcta interpretación de la historia geo- y biológica del planeta.

SuperCam es uno de los siete instrumentos de los que consta Perseverance, y es un dispositivo multidisciplinar y multianalítico constituido por la combinación de cinco técnicas coalineadas: LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), Raman resuelto en tiempo y Luminiscencia (TRR/L), espectrometría de ultravioleta-visible (VISIR), un micrófono (MIC) y microimagen remota (RMI) [20]. Uno de los componentes de este instrumento, es la unidad del Sistema de Calibración de SuperCam (SuperCam Calibration Target (SCCT)), desarrollada por el grupo ERICA de la Universidad de Valladolid, se encuentra en la cubierta del Rover y su objetivo es la calibración del instrumento [21]. Para ello, incorpora un conjunto de 36 muestras, entre ellas una muestra orgánica completamente cristalina de tereftalato de polietileno (PET). La selección de esta muestra para su monitorización recurrente en Marte, se debe a su propósito para que SuperCam sea capaz de detectar moléculas orgánicas ya que el PET se compone de grupos aromáticos alifáticos y carboxilos. Además de este objetivo, el PET se usa para analizar el efecto que tiene la exposición de materia orgánica a la radiación UV incidente, obteniendo una evolución en el envejecimiento de la muestra. Este experimento puede ser interesante también de cara a otro de los objetivos de la misión, la preparación para la exploración por humanos, dando información sobre el comportamiento de materiales poliméricos en Marte que potencialmente pudiesen ser empleados en misiones tripuladas.

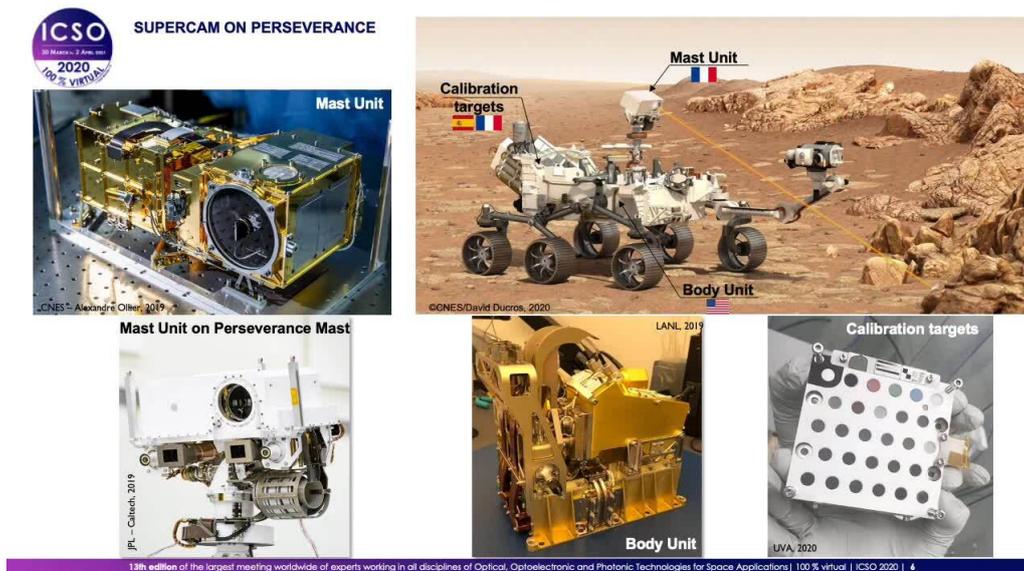


Figura 1.2: Distribución de las unidades de SuperCam en el rover Perseverance.

### 1.3. PET Ertalyte <sup>®</sup>.

El tereftalato de polietileno, polietilenotereftalato o PET como más comunmente se le conoce, es un polímero termoplástico compuesto por unidades repetitivas alternas de glicolato de etileno y tereftalato unidas por enlaces éteres ( $[C_{10}H_8O_4]_n$ ).

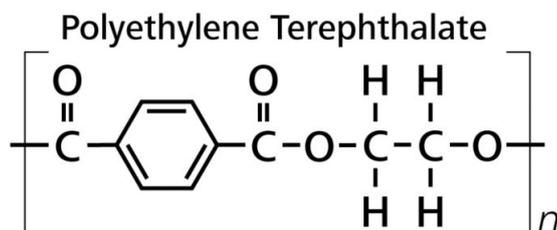


Figura 1.3: *Composición química del PET: estructura del monómero.*

Un PET de la denominación comercial ERTALYTE es el que está colocado en el SCCT. Éste material fue elegido como muestra orgánica ya que aguantaba un alto rango de temperaturas, proporciona un alto número de bandas Raman y además había sido utilizado en otras misiones como muestra de calibración, por ejemplo en el instrumento RLS de la misión ExoMars [22]. Además posee diferentes grupos funcionales que son de interés en la evolución de orgánicos en Marte, tales como grupos CH, carboxilo o anillos aromáticos. El estudio por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) demostró cómo éste es un compuesto puramente cristalino, en el que no aparece una transición de fase vítrea. Como podemos observar en el DSC realizado para la muestra PET marciana (figura 1.4), la alta cristalinidad del material hace que el punto de fusión este en temperaturas superiores a 250 °C y el punto de ebullición aproximadamente 350 °C. Esto nos indica, que el material no sufrió deformaciones plásticas durante la Reducción Microbiana por Calor Seco (Dry Heat Microbial Reduction, DHMR) [21] necesaria para garantizar la esterilidad de la muestra y cumplir los requisitos de protección planetaria.

Tras un año marciano (aproximadamente dos años terrestres), los estudios del equipo Mars2020 muestran cómo el PET del SCCT ha sufrido una degradación notable al estar expuestos a las condiciones medioambientales marcianas [23]. Se ha observado un cambio de color en la muestra tras 703 soles indicando la presencia de mecanismos de fotodegradación debida a la radiación UV (ver figura 1.5). Se cree que estos cambios han originado alteraciones relacionadas con el incremento de defectos cristalinos y el aumento de electrones deslocalizados en el material, si bien por el momento no se han observado modificaciones estructurales en las cadenas del polímero, siendo evidente una disminución en la intensidad de las señales Raman, así como cambios en el perfil de su luminiscencia. Estos cambios son compatibles, en general, con una pérdida de cristalinidad en el material.

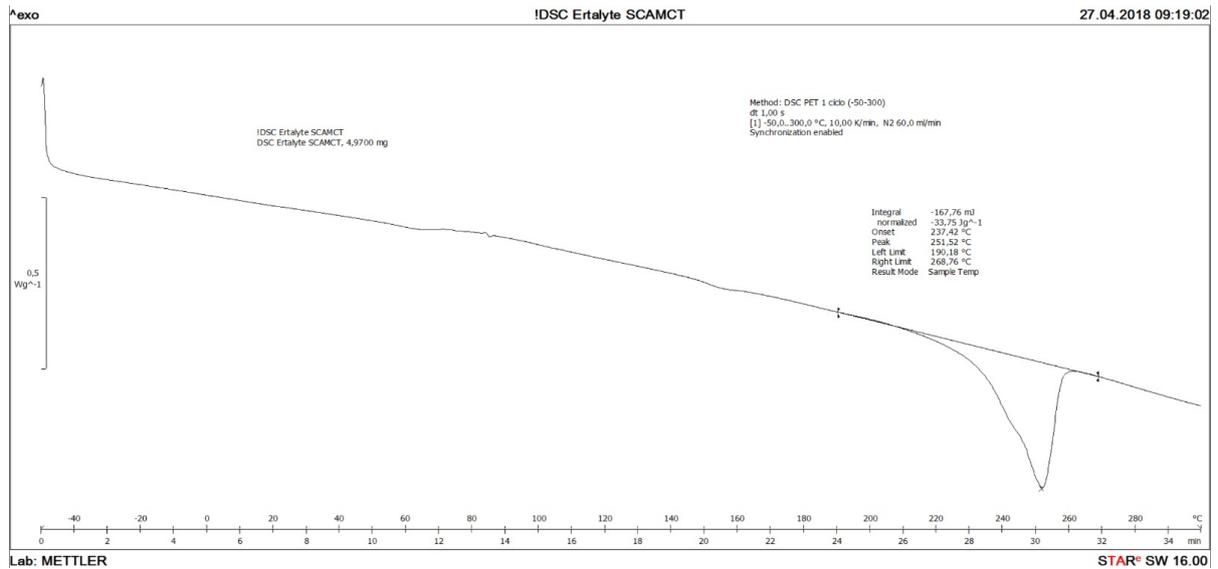


Figura 1.4: DSC del PET Ertalyte del SCCT.

Además, se ha observado una cierta correlación entre la temperatura estacional marciana y la velocidad de degradación observada en el PET, en base al fondo de luminiscencia Raman medido. Para poder demostrar si existe una causalidad en la correlación de la temperatura ambiental con la velocidad de degradación del PET en Marte debida a la radiación UV, el presente trabajo consiste en realizar un estudio de laboratorio centrado en la irradiación de la muestra PET en condiciones similares con el objetivo principal de evaluar la influencia de la temperatura ambiente en el proceso de degradación por radiación UV, lo que soportaría los cambios observados por el equipo de ciencia de SuperCam en función de las estaciones marcianas.

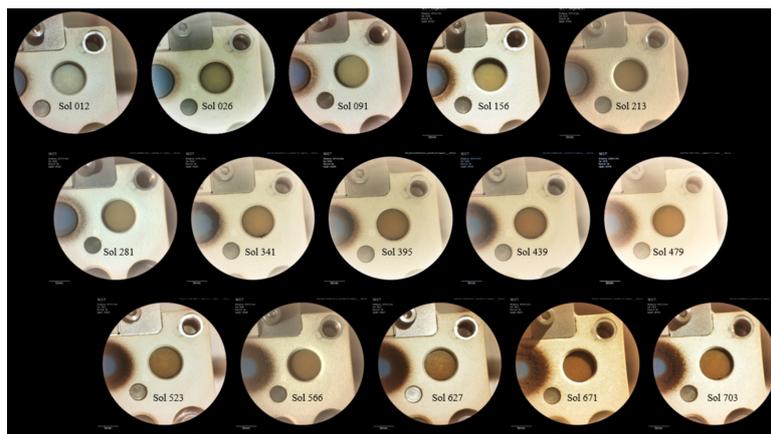


Figura 1.5: Evolución del color de la muestra PET de SCCT de SuperCam con la evolución de los soles marcianos.

# Capítulo 2

## Motivaciones y objetivos

Entender la evolución de las moléculas orgánicas es de crucial importancia en el ámbito de misiones espaciales como Mars2020. Las condiciones atmosféricas y climáticas de Marte presentan retos para la conservación de estas moléculas orgánicas ya que, debido a la ausencia de una capa de  $O_3$  en su atmósfera, la cantidad de radiación ultravioleta que llega es mayor que la que inciden en la superficie terrestre, y por tanto, altera sus características y composición. Estudiando cómo es la degradación del PET debida a la radiación UV es posible obtener información valiosa sobre la estabilidad de la materia orgánica cuando se somete al entorno marciano. Para ello, el estudio que aquí se presenta, se centra en la caracterización de los mecanismos de degradación que tienen lugar en una muestra de PET debidas a la radiación ultravioleta e influenciada por la temperatura ambiente. Para ello se atiende a los siguientes objetivos:

- Diseño de un dispositivo y montaje experimental de laboratorio que permita estudiar mediante espectroscopia Raman la degradación de muestras de PET por medio de radiación UV y temperatura. Replicando en la medida de lo posible las condiciones climáticas marcianas.
- Caracterización de la dosis de radiación óptima en intervalos de tiempo y temperatura para garantizar un envejecimiento del PET producido únicamente por mecanismos de fotodegradación por UV.
- Análisis, caracterización y estudio de la influencia térmica en su respuesta de los espectros Raman. De esta manera, será posible identificar cambios espectrales producidos por modificaciones en la temperatura.
- Estudio de la degradación del PET expuesto a la radiación UV, estudiando las variaciones en las características espectrales Raman en función de la temperatura ambiente a la que se expone la muestra.

# Capítulo 3

## Materiales y métodos

### 3.1. Muestras e instrumentación utilizada.

La muestra objeto de análisis del trabajo es Ertalyte ® PET, en forma de varilla (17 mm de diámetro y 2 m de longitud) suministrado por *Lanema*. Esta ha sido la muestra polimérica usada en todos los experimentos de este estudio debido a que es el mismo material usado en SCCT de SuperCam. Por medio de una sierra de precisión *ISOTMET<sup>TM</sup>1000 BUEHLER*, se han preparado muestras en forma de disco de 1 mm de espesor. Gracias a este espesor podemos garantizar un mínimo gradiente de temperatura en la muestra (temperatura controlada por contacto con una superficie termostatazada) y también gracias a la sierra de precisión se asegura que el espesor y condiciones térmicas de las diferentes muestras estudiadas es similar.

En este estudio, los instrumentos de medida utilizados han sido una lampara de Xenon, un espectrómetro Raman y una camara de vacío Linkam Lyostat.

### 3.2. Diseño y montaje experimental.

Uno de los retos de este trabajo ha sido conseguir un montaje de laboratorio adecuado para la irradiación UV de las muestras de PET y una posterior adquisición de medidas espectrales Raman. El desafío ha consistido en conseguir un set de montaje completo sobre el mismo banco de trabajo, de manera que lográramos mantener la temperatura constante del ambiente de la muestra tanto en el proceso de irradiación como en el de adquisición de espectros. El dispositivo experimental finalmente utilizado se compone de diferentes instrumentos de trabajo que se muestran en la figura 3.1. Entre ellos destacan:

- Cámara de control de temperatura y monitorización de vacío *Linkam Lyostat 5* (figura 3.2). Usa un sistema automático de refrigeración por nitrógeno líquido de doble bomba. El nitrógeno se inserta por medio de un Dewar de 2 litros y un tubo

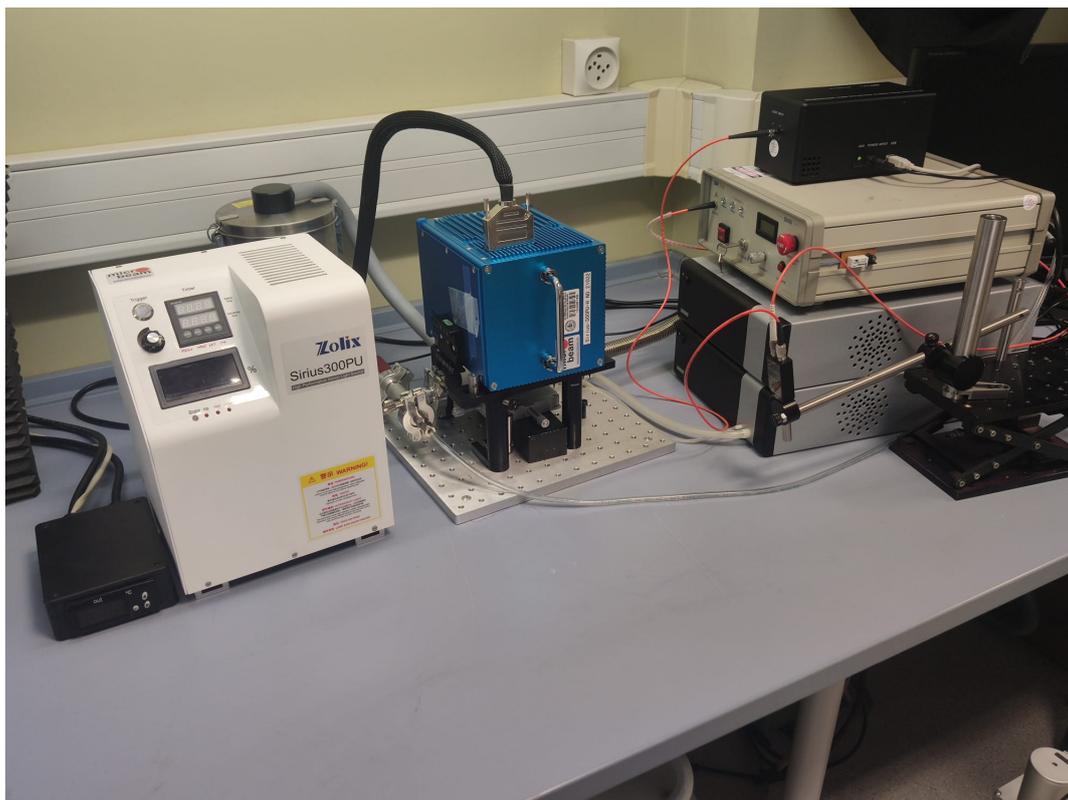


Figura 3.1: *Montaje experimental de laboratorio.*

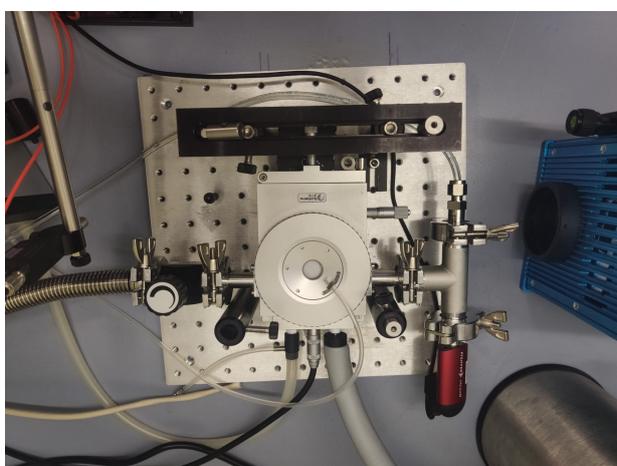


Figura 3.2: *Cámara Lyncam con PET.*

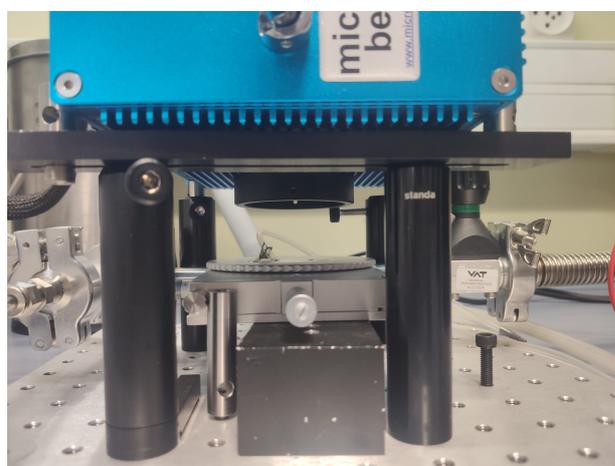


Figura 3.3: *Enfoque de la lámpara en al muestra.*

flexible aislado. Además, se ha acoplado una válvula de diafragma *VAT 22, DN 16 - 40* que cierra la salida de la cámara hacia la bomba y una entrada que permite la inserción de la atmósfera deseada (en este caso se inertiza con  $N_2$ ). Las muestras se colocan en el interior de la cámara y son expuestas a la radiación a través de su ventana.

Se utiliza una atmósfera inerte de  $N_2$  para garantizar que la muestra no sufre degra-

dación por mecanismos térmicos o por reacciones químicas indeseables. Sin embargo, se realizaron algunas pruebas con diferentes configuraciones atmosféricas para evaluar el alcance del daño causado por diferentes tipos de atmósfera.

- Lámpara de Xenon (*Sirius-300P 300W Xenon Catalytic Light Source*). Esta lámpara tiene un alto rendimiento emitiendo desde 200 nm a 2500 nm del espectro electromagnético. El espectro de emisión de la lámpara se observa en [24]. La potencia de salida en la zona UV (<390 nm) es de 6,6 W mientras que la que emite en el IR (>750 nm) es de 26,8 W. El diámetro del spot de salida es de 50 mm en haz colimado. Para la emisión de radiación sobre las muestras, la lámpara se coloca encima de la cámara Lyostat 5, apoyando sobre los tornillos de sujeción y alineando la salida de la lámpara sobre la ventana de la cámara donde se insertan las muestras de PET (ver figura 3.3).

Se han realizado barridos en el porcentaje de potencia de la lámpara para ver el punto óptimo de trabajo. Se empezó usando el 100 % de potencia máxima de la lámpara pero los resultados mostraron que la pastilla se degradaba rápidamente por lo que fue necesario reducir esta potencia a la mínima permitida por el instrumento (50 % de la potencia máxima permitida).

- Las medidas Raman, se han realizado por medio de dos instrumentos diferentes. Por un lado, se ha utilizado el espectrómetro de medida con un láser continuo que se encuentra sobre el mismo banco de trabajo del equipo de radiación. Estos espectros Raman han sido tomados mediante un cabezal o sonda Raman *SPECTRA Solutions SPS-R532*, un láser *B & W TEK INC. BWN-532-100-OEM* de 120 mW de potencia a 532 nm y un espectrómetro *B & W TEK INC. BTC 162E*. Para la obtención de los espectros es necesario retirar la lámpara de su posición de radiación y colocar el cabezal Raman sobre la ventana de la cámara apoyando sobre los mismos puntos de referencia para todas las medidas.

Además, se ha usado el instrumento Raman Remoto y resuelto en tiempo (TRR), el instrumento SimulCam, puesto en marcha por el GIR ERICA para proveer de un banco de pruebas capaz de replicar en diferentes aspectos la operación y adquisición de espectros Raman de SuperCam. Este instrumento usa un laser pulsado ndYAG de 532 nm y un detector intensificado, que permite realizar el análisis Raman resuelto en tiempo y a distancias [23]. Para este experimento la muestra se ha situado a la misma distancia del instrumento SimulCam que las muestras de calibración que van a bordo del Perseverance.

- Se ha usado un espectrómetro UV/Vis *LAMBDA 25/35/45 PerkinElmer*, para la

caracterización de filtros y ventanas que influyen en la radiación que le llega a la muestra. Se han tomado medidas de los espectros de transmitancia UV-VIS para la ventana de la cámara, el filtro de densidad neutra (*NDUVW04B THORLABS*) y los cinco porta objetos de vidrio. El rango de adquisición permitido por el instrumento esta entre 200 a 1200 nm.

- El instrumento para la realización de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es un equipo *Q2000, V24.11*. En estas medidas se han realizado dos barridos en temperatura seguidos, desde  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y luego se vuelve bajar hasta  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3. Procedimiento de Radiación.

Los efectos de la degradación por UV que se estudian en este trabajo se han realizado a tres temperaturas diferentes, con el fin de evaluar cómo la temperatura a la que está sometida la muestra influye en esta degradación. Este estudio surge de observaciones en los datos recogidos por el instrumento SuperCam en Marte, en los que se sugiere una variación estacional en el ritmo de degradación de la muestra de PET. A fin de confirmar esta relación, se plantea realizar experimentos en un entorno controlado y con instrumentos de laboratorio. Con ello, diferentes muestras de PET de trabajo se han colocado  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para obtener una dosis de radiación y los pasos temporales de irradiación que nos garanticen degradación por ultravioleta evitando daños térmicos, es importante hacer una caracterización de la configuración óptima de estos parámetros.

A fin de controlar mejor la dosis de UV recibida por la muestra en este montaje se han empleado diferentes elementos ópticos y configuraciones. Dado el carácter delicado de las radiaciones UV, que son fácilmente absorbidas por diferentes elementos ópticos, además de caracterizar la lámpara he caracterizado los diferentes elementos que se sitúan entre esta y la muestra con el objetivo de relacionar el tiempo de irradiación en nuestro sistema de laboratorio con un número determinado de soles en Marte. Por este motivo, a mayores de la caracterización de la radiación en el rango de UV de la lámpara, es necesario realizar una caracterización por medio del espectrómetro UV-VIS de todos los elementos ópticos intermedios. Con este análisis se obtiene información de la transmitancia en % de estos elementos intermedios:

- La ventana de la cámara donde se introduce el PET es un elemento que siempre está presente en el proceso de radiación y por tanto su caracterización es de gran importancia.

- Además, un filtro de densidad neutra (*NDUVW04B THORLABS* de 25 mm de diámetro y transmitancia del 40 %) para modular la potencia recibida por la muestra y monitorizar el incremento de temperatura debida a la radiación mediante un termopar acoplado al filtro.
- Cinco porta objetos de vidrio de 1 mm de espesor, que se han colocado entre la lámpara y la ventana de manera individual en diferentes experimentos realizados con el objetivo de filtrar la radiación UV en algunas pruebas.

### 3.4. Adquisición de espectros.

Para evaluar la influencia de la dosis de radiación UV recibida en cada muestra y en cada experimento se ha utilizado espectroscopia Raman, del mismo modo que se realiza el seguimiento del envejecimiento de este material en Marte. Los espectros se han tomando secuencialmente con diferentes tiempos acumulados de irradiación, es decir, con dosis de radiación total recibida incrementales.

Los parámetros espectrales Raman con el láser continuo son: 30 acumulaciones por espectro y un tiempos de exposición entre 100 y 700 ms. El láser usa luz monocromática de 532 nm, una intensidad del 100 % de la potencia máxima permitida (120 mW) y un spot de 200  $\mu\text{m}$ . Estos espectros se han tomado tras recibir distintas dosis de radiación, enfocando directamente la muestra a través de la ventana de la cámara, permitiendo analizar las muestras a las temperatura relevantes.

Los parámetros seleccionados para las medidas Raman TRR, son tales que el funcionamiento sea similar al utilizado en SuperCam, asegurando que los espectros que se obtengan son representativos de los que se obtienen en Marte. El láser funciona a 10 Hz y al 75 % de potencia 90 mJ por pulso en pulsos de 6 ns. Estos parámetros han sido caracterizados para proporcionar una calidad espectral similar a la de SuperCam empleando muestras del modelo de calificación de la Muestra de calibración de SuperCam, disponible en el GIR ERICA. El dispositivo de colección de espectros usa una CCD con un tiempo de exposición de 0,01 s y 400 acumulaciones. Además, el espectrómetro lleva incorporado un intensificador con un ancho de gate, esto es el ancho del pulso del intensificador, de 100 ns de anchura, 250 ns de retardo y una ganancia de 2500. Replicando el carácter temporal de SuperCam. Se han tomado un total de 4 espectros para cada dosis de radiación recibida. Los espectros obtenidos mediante el instrumento remoto se adquieren a temperatura ambiente, ya que es necesario extraer las muestras PET de la cámara y para poder ser enfocadas con este instrumento de trabajo.

### **3.5. Tratamiento y análisis espectral.**

Previo al análisis del conjunto de datos obtenido para cada experimento, es necesario realizar una serie de correcciones espectrales: normalización por área, corrección de la línea base y en algunos casos un suavizado de los espectros. Estas correcciones se obtienen por medio del software 'SpectPro' y códigos propios de Matlab.

Las características espectrales monitorizadas para el estudio de la evolución por degradación UV, han sido:

1. Influencia en la evolución de la intensidad del fondo espectral. Con ello, se quiere encontrar una dependencia de la temperatura de la muestra con relación a la variación del fondo de luminiscencia, similar al encontrado en mecanismos descritos en SuperCam.
2. Estudio y monitorización de señales Raman. Estos análisis nos van a ayudar a entender la evolución de la química del polímero causada por la degradación por UV. Se quiere observar cambios en los perfiles de bandas, tanto en intensidad como en anchura o posición. Además del estudio de posibles nuevas señales Raman, o ausencia de algunas existentes previamente, con el aumento de la dosis de radiación recibida y la variación de la temperatura.
3. Estudio de la relación señal ruido (SNR) con el tiempo de exposición a la radiación. Estudios previos han demostrado cómo una disminución de la SNR es un indicador clave de la existencia de una degradación del compuesto orgánico bajo estudio. Este valor está íntimamente relacionado con la cristalinidad de la muestra, así como con la relación entre el fondo de luminiscencia y las señales Raman. Los valores de la SNR se han calculado como el ratio entre la señal en un rango del pico más intenso centrado en  $1612\text{ cm}^{-1}$  y el ruido recogido en zonas entre  $2500$  y  $2700\text{ cm}^{-2}$ .

### **3.6. Resumen de experimentos, objetivos y resultados esperados.**

Los experimentos realizados para el estudio de la evolución en el envejecimiento del PET como consecuencia de una fuente de radiación UV incidente se separan en dos grandes grupos.

### 3.6.1. Análisis de parámetros del montaje experimental.

Antes de comenzar con las medidas Raman para estudiar la influencia de la radiación incidente, se ha realizado una caracterización de ciertos parámetros que hay que tener en cuenta dentro del montaje experimental para las posteriores medidas de la radiación. Se han realizado los siguientes ensayos de caracterización:

1. Estudio de la influencia de la atmósfera en la degradación de la muestra y justificación de la utilización de una atmósfera de  $N_2$ .
2. Evaluación del espectro de transmisión de los filtros y vidrios utilizados en el montaje. Para ello se ha usado un espectrómetro de UV-VIS por medio del cual se obtengan una idea de la cantidad de radiación y de que tipo es absorbida por el elemento a estudio.

A lo largo de este trabajo, para modelar y modular las dosis de irradiación, se han usado tres elementos ópticos intermedios entre la fuente de radiación y la muestra. La ventana de la cámara, cinco porta objetos de vidrios y el filtro de densidad neutra son los componentes intermedios del equipo experimental. Para conseguir los objetivos de este trabajo, es importante tener la capacidad de modular la cantidad de radiación que incide en la muestra a estudio. Por este motivo, la absorción electromagnética de los elementos de medida que se colocan juega un papel fundamental en esta cantidad de radiación.

3. Caracterización del espectro de emisión de la lámpara de Xenon y un análisis de la cantidad de esa radiación emitida que llega a la muestra en función de los elementos intermedios usados, para adaptar la irradiancia de la lámpara y su distribución espectral en diferentes experimentos. Además, es importante determinar la equivalencia de radiación UV que incide en la muestra por unidad de tiempo, con la dosis que recibiría en la superficie de Marte.

Para ver como influyen los filtros y la ventana en la radiación que llega a la muestra, se representan los espectros obtenidos en su caracterización sobre el espectro de radiación. El espectro de radiación electromagnética resultante usando estos elementos se calcular por medio de una interpolación, sobre un vector de onda creado linealmente espaciado entre 200 a 1100 nm, los diferentes valores tanto de la lámpara como de los elementos usados. Para ver el espectro de radiación final se multiplica los resultados de la interpolación de cada elemento con el espectro de emisión de la lámpara al 50 % de su potencia máxima.

4. Además se ha llevado a cabo una caracterización de las muestras utilizadas. Por

medio de un experimento de DSC se ha realizado una caracterización térmica del material con el fin de encontrar su grado de cristalinidad y sus regiones de uso útil. Por otro lado, una caracterización de sus bandas Raman principales es necesaria, para encontrar futuras modificaciones en estos perfiles inducidos por degradaciones o cambios estructurales en el PET.

### **3.6.2. Estudio de la degradación del PET.**

El segundo gran bloque en el que podemos clasificar los experimentos realizados se centra, en el estudio de la degradación causada por la radiación UV incidente en la muestra y la influencia de la temperatura sobre el envejecimiento del PET causado por esta radiación. Para abordar esta cuestión, se realizan diferentes experimentos.

#### 1. Análisis de la dependencia de los espectros Raman con la temperatura.

Estudiar el efecto que tienen la temperatura ambiente a la que se encuentra el PET en los espectros Raman recogidos es de crucial interés, ya que se quiere realizar medidas de la dependencia de la radiación recibida para distintas temperaturas. Este experimento es importante ya que en Marte no se tiene la temperatura controlada de la muestra, y este puede ser un factor que afecta a los resultados adquiridos.

Para la realización de este experimento, se ha insertado una muestra de PET en la cámara a una atmósfera de N<sub>2</sub>. Se ha establecido una temperatura inicial de 30 °C. Se han ido tomando espectros Raman para diferentes temperaturas entre valores de 30 °C hasta -50 °C y viceversa. Las variaciones de temperatura se han fijado en 10 °C/mint. Una vez alcanzada la temperatura correspondiente, se deja estabilizar durante un minuto, se enciende el láser previamente enfocado (ya que ni la muestra ni el cabezal del láser se van a mover durante la experiencia) y se deja encendido para que estabilice el fondo de fluorescencia de la muestra antes de tomar la medida. Este procedimiento se realiza cuatro veces, dos rampa descendente de temperatura y otras dos con rampa ascendente. De este modo, se va a poder observar si el material sufre algún cambio debido a la variación y/o barrido de la temperatura. Este resultado será significativo ya que, para los experimentos siguientes requieren de varios días de trabajo y sería difícil mantener temperaturas bajas durante todo el proceso de recogida de datos. Por otro lado, se espera que los resultados obtenidos proporcionen una idea de cómo los espectros Raman del PET se puedan ver afectados por la temperatura a la que se encuentra el material.

#### 2. Influencia en el espectro del tiempo de estabilización tras la irradiación.

Otro experimento se realiza para estudiar la influencia del aumento de la temperatura en la superficie expuesta de la muestra por efecto de la irradiación. Para ello, una muestra de PET es expuesta a la radiación de la lámpara con el filtro neutro en intervalos de 20 segundos de radiación y 2 minutos de estabilización, es decir; la muestra se expone a la radiación que le llega de la lámpara una vez atravesado el filtro y la ventana durante un periodo de 20 segundos. Pasado este tiempo se desconecta la lámpara y se deja que la temperatura de la superficie se estabilice durante dos minutos. Se realiza este proceso hasta llegar a un tiempo irradiado de 50 minutos. Tras completar el tiempo total, se retira la lámpara de su posición de trabajo y se coloca el cabezal Raman con el cual empieza a tomar espectros 1 minuto después de apagar la lámpara. Se toman espectros cada 20 segundos hasta un tiempo final de 15 minutos.

Con este experimento, se quiere observar como influye el tiempo de estabilización de la temperatura de la superficie expuesta de la muestra siendo lo ideal llegar a un valor óptimo de tiempo para el cual no aparezcan variaciones en el espectro. El incremento en la temperatura superficial de la muestra se debe a la cantidad de radiación IR que le llega. Esta radiación no tiene energía suficiente para romper enlaces entre moléculas pero si para producir vibraciones en las cadenas poliméricas causando un aumento de la temperatura. De este modo, la influencia de la cantidad de radiación IR es relevante en nuestro estudio.

### 3. Verificación del origen de la degradación (foto- vs termo- degradación).

El siguiente experimento se centra en comprobar que la degradación inducida en el PET tras la irradiación por la lámpara de Xenon es debida únicamente a la radiación UV y no un efecto de degradación térmico debido a las altas potencias emitidas de radiación IR. Para ello, se han usado 5 porta objetos de vidrio no permiten el paso de luz en el rango del UV, colocándolos en el camino óptico entre la lámpara y la muestra. Para las tres temperaturas seleccionadas, se ha irradiado muestras con y sin los vidrios. De esta manera, si los resultados espectrales de las muestras con vidrios experimentan cambios tales como cambios de fondo y SNR que no se observan en las muestras irradiadas sin vidrios, se podrá concluir que las causas debidas esa degradación del PET serán como consecuencia de la presencia de radiación UV. Es decir, al no presentar variaciones en las características espectrales Raman las muestra irradiadas con un elemento intermedio que absorbe la radiación ultravioleta, implicaría la comprobación que los cambios que se observan son debidos a la radiación UV.

Por lo tanto, dos procesos paralelos de trabajo tienen lugar bajo las mismas condi-

ciones ambientales (ver siguiente apartado). Para las tres temperaturas de estudio, se ha irradiado la muestra en intervalos de 1 minuto, con un tiempo de estabilización térmica de 2 minutos entre cada periodo de radiación incidente. Se han tomado medidas hasta 20 minutos de radiación incidente, donde los espectros Raman se han tomado de manera más concurrente en los primeros minutos de exposición y más alejados en el tiempo al final del proceso de radiación.

#### 4. Degradación UV del PET.

Una vez están todos los elementos del montaje experimental caracterizados y se conoce como es la dependencia espectral con la temperatura, se realiza el experimento para identificar como la radiación UV influye en los espectros de PET en función de la dosis de radiación recibida. Este es el experimento diseñado para dar respuesta al objetivo principal de este trabajo.

En este experimento se utiliza el filtro de densidad de neutra con el fin de reducir la cantidad de radiación IR que le llega a la muestra. Al igual que en el estudio de la influencia espectral con la temperatura de estabilización, el proceso de radiación de las muestras ha sido periodos de 20 segundos de radiación con tiempos de estabilización de 2 minutos. Los espectros Raman se toman para diferentes tiempo o dosis de radiación acumulada. Además para tomar los espectros Raman, siempre se ha seguido el mismo procedimiento de esperar 2 minutos a encender el láser y 1 minuto a la estabilización del perfil de fondo. De esta manera, no sufriremos variaciones espectrales como consecuencia de los parámetros de adquisición espectral.

Por otro lado, las muestras han sido medidas en el equipo Raman TRR para esta configuración, debido a que por las características del instrumento los parámetros espectrales que se utilizan son más similares a los obtenidos por el instrumento SuperCam en de Marte y por consiguiente se podrá realizar una más adecuada comparación espectral.

# Capítulo 4

## Resultados y discusión.

### 4.1. Caracterización del montaje experimental.

#### 4.1.1. Estudio de la influencia de la atmósfera.

El objetivo de este estudio fue el obtener resultados cualitativos respecto al nivel de degradación esperable en diversas atmósferas. Primero se realizaron pruebas de radiación con atmósfera terrestre para evaluar el efecto de la oxidación en presencia de UV. Los resultados en este caso mostraron como el PET sufre reacciones químicas y mecanismos de degradación por oxidación debido al  $O_2$  presente en el aire. La ausencia de  $O_2$  en Marte, elimina la posibilidad de mecanismos de degradación debidas a una termo-oxidación del PET. El mismo experimento se realizó en vacío, donde las reacciones con compuestos externos no podía ocurrir. Sin embargo, al no haber atmósfera el calor inducido por la lámpara no podía ser disipado por convección resultando en que, tras un minuto de radiación fue un aumento de la temperatura sobre la superficie expuesta de PET aumenta de tal manera que se produce una degradación sobre la pastilla como se aprecia en la figura 4.1. Por consiguiente, se utilizó una atmósfera inerte de nitrógeno que evita el riesgo de interacción con la atmósfera, así como facilitando la convección para disipación térmica, comprobando que era posible la obtención de 1 minuto de irradiación sin observar degradaciones apreciables en la muestra.

#### 4.1.2. Caracterización de filtros y ventanas.

En la figura 4.2 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos la ventana, el filtro neutro y los vidrios en un rango desde 200 nm a 1100 nm. La ventana de la cámara donde se encuentra la muestra PET, tiene un espectro de transmitancia que deja pasar entre el 92 al 94 % de la intensidad incidente para longitudes de onda mayores a 300 nm, es decir, deja pasar el 94 % del rango visible e IR. El rango UV, sin embargo tiene una



Figura 4.1: Muestras pastilla de PET antes y después de 1 minuto de radiación UV incidente.

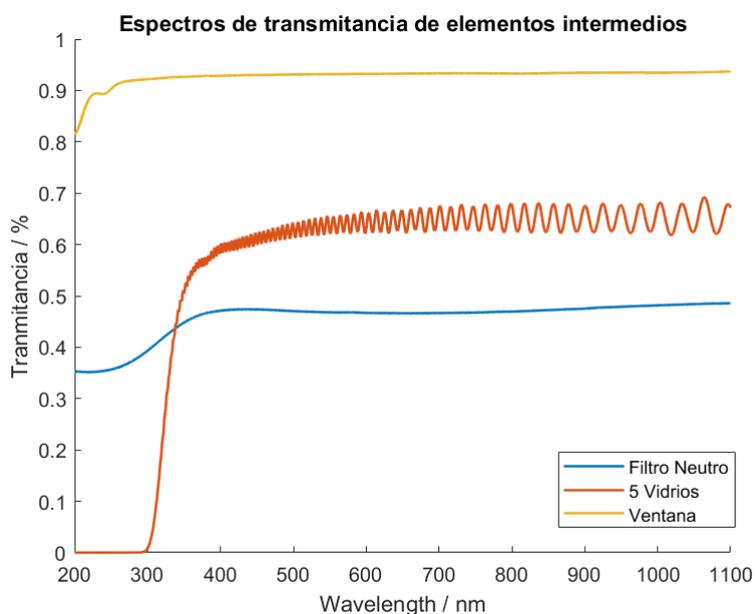


Figura 4.2: Espectros de transmitancia de los elementos usados, 5 vidrios, filtro de densidad neutra y ventana.

transmitancia en el rango de 200 nm a 300 nm de entre 82 % y 92 % (ver figura 4.2).

El espectro de transmitancia de los cinco vidrios corta el rango bajo, no se transmite radiación para longitudes entre 200 y 300 nm, y no es hasta los 350 nm cuando hay un 50 % de transmitancia. Por lo tanto, estos vidrios son buenos elementos para filtrar la radiación UV y poder realizar experimentos para ver las si la degradación es causada por este rango de radiación o bien hay fenómenos acoplados. Los portaobjetos de vidrio presentan una respuesta con forma serpenteante en el rango del IR causado por un difícil acoplo de los cinco porta objetos en el espectrómetro UV-VIS, que no está correctamente adaptado para analizar este tipo de muestras. Aún así, se ve como los vidrios absorben aproximadamente entre un 30 - 40 % de la radiación que les llega en el rango IR.

La caracterización del filtro de densidad neutra muestra como este deja pasar aproxima-

damente el 40 % de radiación desde los 400 nm a los 1100 nm y un 35 % - 45 % en el rango UV. Estos resultados muestran cómo mediante la utilización del filtro de densidad neutra se puede reducir la irradiancia de la lámpara sobre la muestra, permitiendo modular los ritmos del experimento en tiempos más largos y mejor controlados, al no alterar significativamente el perfil espectral de la lámpara.

Debido a la configuración del montaje, la superficie irradiada de la muestra no es directamente accesible durante la irradiación por encontrarse la lámpara en el camino óptico. Además, la cara irradiada de la muestra (cara superior) no se encuentra directamente en contacto con el soporte refrigerado de la muestra (ya que es la cara inferior la que está en contacto). Por tanto, debido al bajo coeficiente de transmisión térmica del PET, será esperable un cierto gradiente térmico entre la cara inferior de la muestra de PET y la superior irradiada por la lámpara. Por esta razón, la utilización del filtro acoplado a un termopar supone una ventaja adicional para el control del experimento, al poder utilizar la medida de dicho termopar como un proxy no calibrado para la monitorización de la temperatura inducida por la radiación IR en el conjunto, que de otra forma no sería posible monitorizar.

### **4.1.3. Caracterización de la radiación incidente.**

A continuación se describen los resultados al examinar el espectro de emisión de la lámpara y como los diferentes filtros colocados influyen en la cantidad de esta radiación emitida al llegar a la muestra.

El espectro de emisión de la lámpara de Xenon se representa en color azul en la figura 4.3. Este espectro se ha obtenido de la imagen que ofrece la ficha técnica de la lámpara, explicando las bandas IR saturadas en la figura (se observa cómo a partir de 800 nm este espectro se encuentra saturado en algunas bandas). Para todos los experimentos usados, se reduce la potencia de la lámpara a mitad 50 %, por lo que en todas las representaciones se coloca el espectro de emisión a la mitad de potencia (color verde de la figura 4.3). En esta configuración la potencia de la lámpara en el rango UV será de 3,3 W.

La radiación incidente final sobre la muestra depende del experimento que se realice. En el caso de irradiar directamente sobre la cámara Linkam, sin elementos filtrantes intermedios, la ventana es el único elemento que influye en la redición de la radiación. En la figura 4.3 A) se ve el espectro de la ventana, que multiplicado por el de emisión de la lámpara al 50 % genera el espectro de radiación incidente final sobre la muestra (representado en color negro). Se observa cómo la intensidad relativa de este espectro incidente es similar al que emite la lámpara al 50 % debido a que la ventana deja pasar la gran parte de la radiación que le llega.

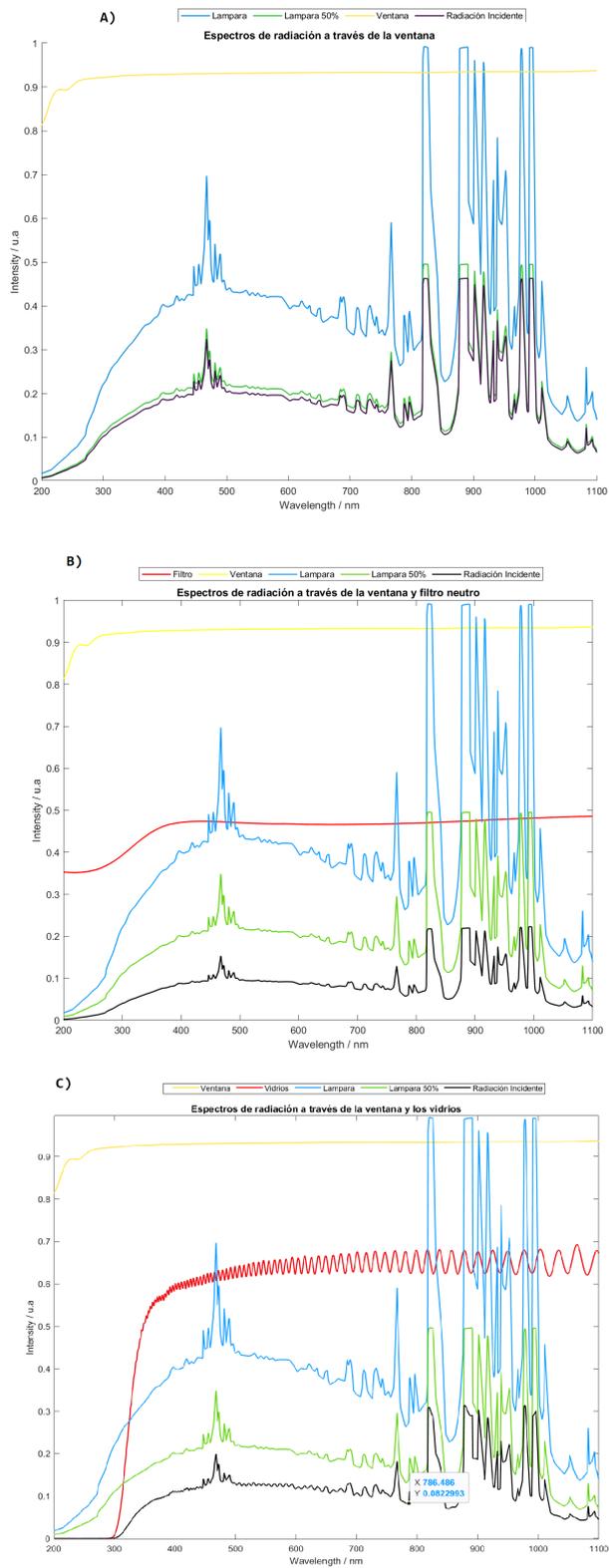


Figura 4.3: Espectros de emisión de la lámpara y radiación incidente en la muestra en función del dispositivo intermedio usado. A) Ventana de la cámara. B) Ventana y filtro de densidad neutra. C) Ventana y 5 vidrios.

De la misma manera se ha realizado la caracterización para una configuración con el filtro neutro intermedio. La representación del espectro incidente en la muestra cuando se coloca el filtro entre la ventana y la lámpara se representa en la figura 4.3 B). Aquí lo más apreciable es cómo disminuye la intensidad en todas las longitudes de onda, pero especialmente interesante es la reducción en la región IR (espectro negro), ya que permite reducir el efecto térmico inducido en las muestras.

Por último, colocando los cinco vidrios la intensidad de la zona de IR es algo mayor, pero se aprecia cómo, efectivamente para longitudes de onda menores a 300 nm no hay radiación incidente sobre la muestra, filtrando con éxito la radiación UV más dañina.

Ahora bien, para conocer el valor numérico de la dosis de radiación UV incidente en la muestra, se corta el espectro en el rango deseado y se realiza la integral bajo la curva. Se toma como referencia el espectro de la lámpara original, ya que se conoce su radiación total. Por lo tanto, la diferencia entre la potencia máxima de la lámpara en el rango UV y la integral bajo la curva de este espectro en el rango seleccionado, nos proporciona un factor cuyo valor sirve para calcular la potencia de la radiación incidente en W en función de los elementos filtrantes colocados en la configuración del setup. Además, la irradiancia por unidad de área recibida se calcula como la potencia de radiación en W dividida por el área de la muestra expuesta a la radiación ( $S = 2\pi R^2$ ). Hay que notar, que aunque el spot nominal de la lámpara es mayor que el área expuesta de las muestras, se ha observado como la potencia de salida no emite igual en todas las direcciones, focalizando la mayor parte de esta potencia a un spot con un área similar al de nuestras muestras a estudio. Para poder calcular la dosis equivalentes en soles marcianos, consideramos la radiación incidente por Sol fijada por el equipo de Mars2020 y del instrumento SHERLOC [26] (quienes realizaron el estudio para comparar la dosimetría de su láser UV comparado con el UV ambiental), que sobre el cráter Jezero la radiación incidente es de  $20 \text{ J/cm}^2/\text{sol}$ . De esta manera la dosis en soles será:

$$\text{Dosis en soles (s/sol)} = 20 / \text{Dosis Tierra}$$

Los resultados para los cálculos señalados se reflejan en la tabla de la figura 4.4, donde en color naranja oscuro se marcan los soles que equivalen cada minuto de radiación que se ha realizado con los diferentes elementos usados.

Este cálculo es importante para hacernos una idea de la dosis de radiación UV de las muestras en comparación con la recibida en la superficie de Marte. En la práctica, sin embargo, no se puede garantizar que toda la degradación sufrida por las muestras sea la producida por la dosis de radiación UV equivalente, ya que no se garantiza que la dosis

	Lampara	Ventana	Filtro y Ventana	Vidrio y Ventana	
<i>W</i>	6,600	3,045	1,295	0,983	
<i>Irradiancia / W/cm<sup>2</sup></i>	0,336	0,155	0,066	0,050	
<i>s / sol</i>	59,500	128,974	303,149	399,369	<b>MARTE</b>
<i>mint / sol</i>	0,992	2,150	5,052	6,656	20 J/cm <sup>2</sup> /sol

Figura 4.4: *Dosis de radiación UV incidente sobre la muestra y su dosis en soles equivalente, para los difernetes elementos usados en la configuración del montaje experimental.*

recibida de IR sea igual que la dosis que llega a Marte, de manera que el calentamiento sufrido por la muestra no es comparable, y puede tener una influencia en la velocidad de degradación. Sí que se puede demostrar sin embargo, que las muestras no se degradan en ausencia de radiación UV, como se explicará más adelante.

#### 4.1.4. Caracterización del PET.

##### DSC

Debido a que la temperatura va a jugar un papel muy importante en este trabajo, se ha realizado un estudio de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para dos pastillas de PET diferentes. El rango de temperatura usado va desde  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ya que es el rango de temperatura donde vamos a trabajar. El resultado obtenido muestra una representación del flujo de calor en función de la temperatura como se indica en la figura 4.5. En ella se aprecian dos transiciones diferentes.

El cambio más pronunciado en el flujo de calor se debe a la transición vítrea del material en torno a  $78,03\text{ }^{\circ}\text{C}$  indicando que se trata de una muestra semicristalina a pesar de lo especificado por el fabricante. Esta transición se relaciona con la fase amorfa de los polímeros semicristalinos y la temperatura a partir de la cual sus cadenas en la fase amorfa adquieren más movilidad y las propiedades mecánicas del material cambian, presentando fluencia. De la misma manera, se puede apreciar otra transición de fase para valores negativos de la temperatura ( $-23,43\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Este descenso en el flujo de calor es mucho menor comparado con el anteriormente indicado. Su procedencia se debe a transiciones vítreas secundarias, las cuales son mucho menos intensas y menos comunes que la indicada previamente. Estas transiciones secundarias se deben a relajaciones moleculares en el material debidas la mayor rigidez que adquieren las cadenas poliméricas. Como señala el fabricante en la ficha técnica del producto, la temperatura mínima de operación permitida es de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ya que a partir de esa temperatura, la resistencia al impacto y otras propiedades mecánicas se ven alteradas con el descenso de la temperatura. Por lo tanto, el material usado, ha mostrado dos transiciones vítreas a dos temperaturas diferentes que afecta a las propiedades mecánica y térmicas del material.

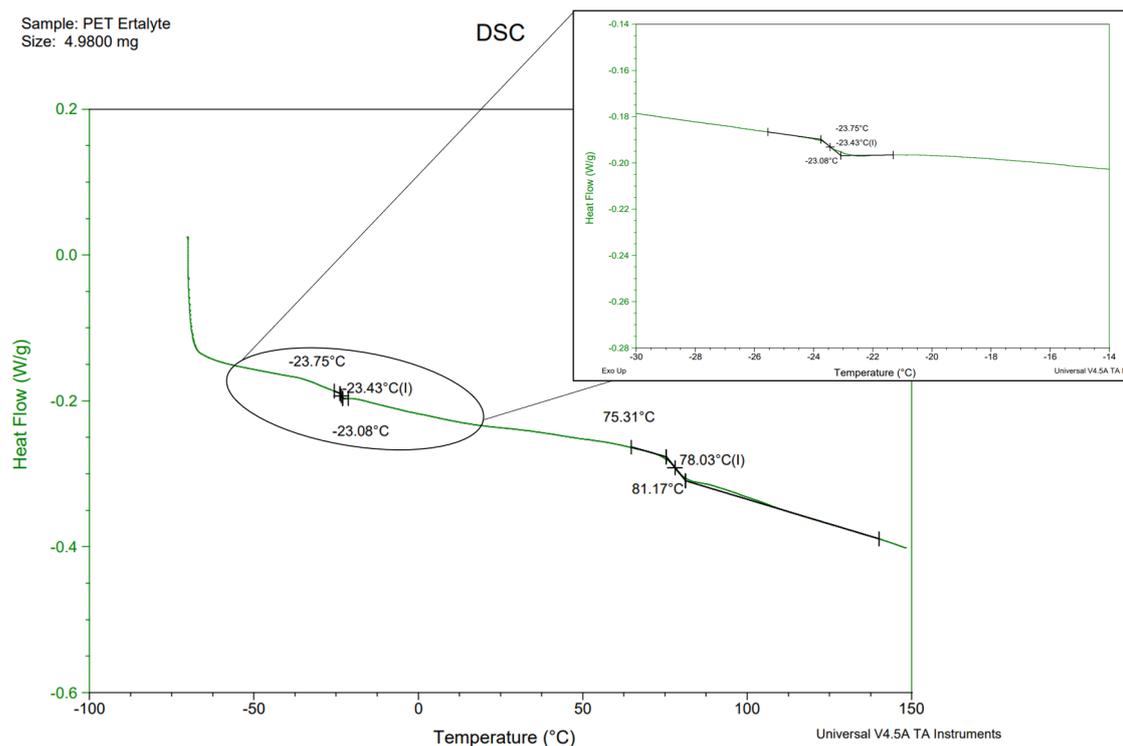


Figura 4.5: DSC del para las muestras de PET usadas.

## Espectro Raman

El estudio del efecto en las muestras de la radiación se ha llevado a cabo principalmente por medio de espectroscopia Raman. Como referencia, se toma un espectro Raman del PET a temperatura ambiente y atmósfera terrestre sin haber sufrido ningún tipo de proceso térmico o irradiación. La figura 4.6, muestra el espectro una vez normalizado y con la línea de base corregida.

Posición / $cm^{-1}$	Enlace
623	C-C-C (plano flexión)
858	Etileno glicol izquierdo
1098	C-C
1120	Ester C(O)-O
1289	C-H flexión en el plano
1612	Modo del anillo aromático
1728	C=O extensión
3085	C-H enlace aromático

Tabla 4.1: Bandas Raman del PET indicando las vibraciones de los enlaces implicados en cada uno.

El PET está compuesta por glicolato de etileno y tereftalado unido por enlaces ester y

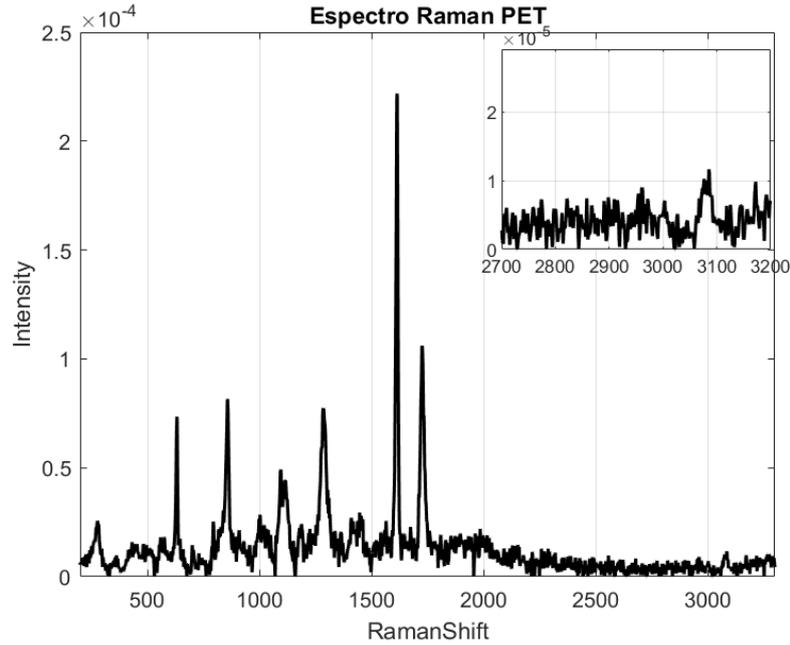


Figura 4.6: *Espectro Raman del PET a temperatura ambiente.*

su fórmula química es  $(C_{10}H_8O_4)_N$ . Las bandas Raman principales que se observan en el espectros se recogen en la tabla 4.1 y los tipos de vibraciones propias de cada banda.

## 4.2. Resultados en la degradación del PET.

### 4.2.1. Análisis de la dependencia de los espectros Raman con la temperatura.

A continuación se exponen los resultados obtenidos en cuanto a las modificaciones observadas en el polímero a partir de los espectros Raman obtenidos a diferentes temperaturas ambiente, así como la estabilidad de los espectros adquiridos tras irradiar, para intentar monitorizar el gradiente de temperatura de la muestra.

#### Influencia de la temperatura de la muestra.

Se realizan varios barridos de temperaturas entre  $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tomando espectros Raman de las muestras durante el proceso. Se parte de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se desciende la temperatura ambiente de la muestra hasta los  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  tomando espectros cada  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Barrido 1 Down). Seguidamente se aumenta la temperatura hasta  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Barrido 1 Up), tomando espectros cada  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A continuación se vuelve a descender la temperatura (Barrido 2 Down) hasta  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  y vuelta a calentar (Barrido 2 Up). La rampa utilizada son  $10\text{ }^{\circ}/\text{min}$ . El motivo de hacer dos veces el barrido completo es comprobar si existen variaciones espectrales debido

a las variaciones térmicas ambientales, y si estas son consistentes o dependen del número de ciclos que se realicen.

Usando algoritmos propios desarrollados en Matlab para normalizar los espectros Raman por área (esto es haciendo el área bajo el espectro igual a uno), y posteriormente calculado el perfil del fondo de luminiscencia en cada espectro, se calcula y representa el perfil de luminiscencia (o línea de base) con la temperatura de medida en falso color (ver figura 4.7).

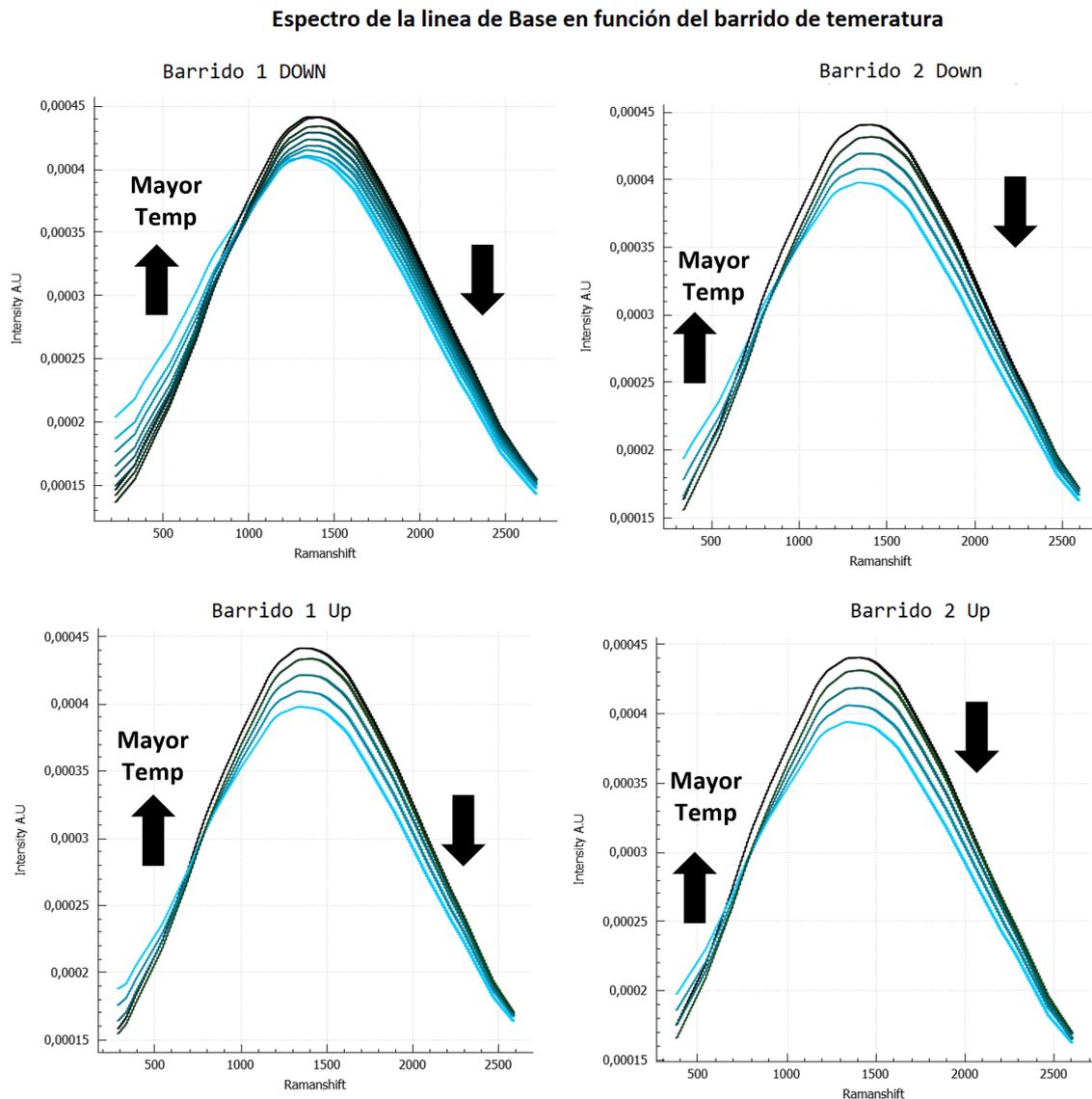


Figura 4.7: Representación de la línea de base corregida para los espectros en función del barrido de temperatura realizado. Los colores oscuros representan menores temperaturas mientras que los más claros significan que la temperatura es mayor. Las flechas señalan la evolución del fondo hacia mayores temperaturas.

En la figura se representa en tonos más oscuros temperaturas más bajas y en tonos azules más claras las temperaturas más elevadas. De esta forma se observa como la intensidad del fondo presenta un punto de inflexión de unos espectros respecto a otros en función de la temperatura. De manera general, para zonas bajas del espectro, el fondo tiene más intensidad para temperaturas mayores, mientras que, el caso contrario ocurre cuando el valor del desplazamiento Raman aumenta. Este punto de inflexión es mayor para la primera bajada de la temperatura (aproximadamente  $900\text{ cm}^{-1}$ ). Los siguientes aumentos y disminuciones de la temperatura provocan un pequeño desplazamiento de este punto de inflexión hacia desplazamientos Raman menores ( $700\text{ cm}^{-1}$ ).

Analizando la intensidad de los picos, se ha evaluado la SNR, tanto para la rampa de temperatura negativa como positiva. Estos resultados muestran como a medida que la temperatura es mayor la SNR también aumenta indicando que la señal es más intensa para temperaturas mayores (figura 4.8). Este aumento de la SNR con la temperatura, se debe a que la energía cinética de las moléculas aumenta a mayor temperatura, lo que implica un aumento en las vibraciones de los enlaces moleculares y por consiguiente se obtiene un mayor intensidad de las bandas Raman. Se aprecia como, para la temperatura de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  el valor de la SNR desciende bruscamente para todos los valores tomados. Esto se debe a un problema físico del experimento, ya que cuando se alcanzaba esta temperatura, la ventana sufría condensación que limitaba la transmisión de luz a través de la misma (mientras el nivel de ruido del espectrómetro se mantenía aproximadamente constante).

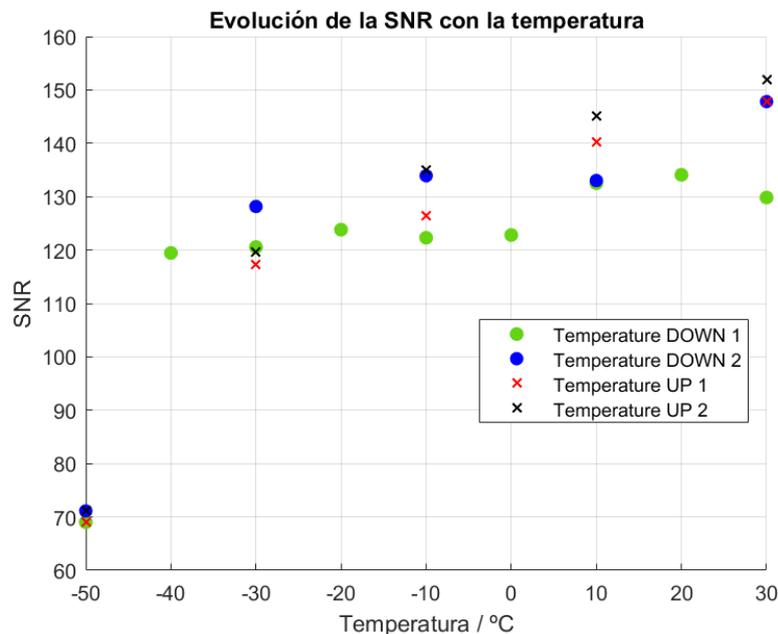


Figura 4.8: *Evolución de la SNR con la temperatura para los cuatro cambios de temperatura de la muestra.*

Además de los datos ya comentados, se ha analizado si la variación en la temperatura producía variaciones en las señales espectrales, no observando ninguna variación en las posiciones de los picos. En la imagen de la figura 4.9, se puede ver la representación de los dos picos principales. No se observan variaciones de la posición ni de la forma o ensanchamiento de estos picos. La gran diferencia que se aprecia, es el descenso considerable de la intensidad del espectro a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  el cual se relaciona con la baja SNR obtenida debido a la condensación generado sobre la ventana a esa temperatura.

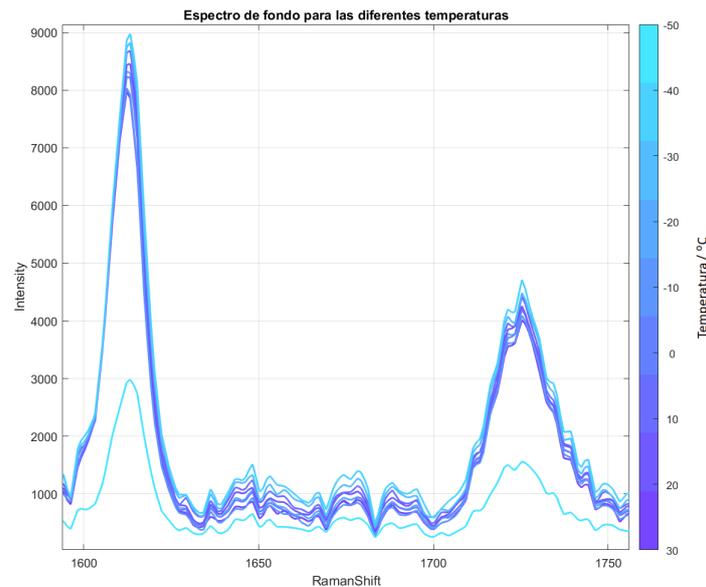


Figura 4.9: *Picos principales Raman del PET en función de la temperatura ambiente de medida.*

### **Influencia en el espectro con el tiempo de estabilización tras la irradiación.**

Tras finalizar los procesos de irradiación del PET (con dosis de 50 minutos), se estudia cuál es la variación que se produce en el fondo de luminiscencia (ver figura 4.10) así como en el valor de la SNR (ver figura 4.11), en función del tiempo transcurrido desde que se dejó de irradiar hasta que se adquiere cada espectro (desde 60 hasta 820 segundos). El fondo de luminiscencia en estos casos se muestra en la figura 4.10, mostrando cómo cuanto mayor es el tiempo de reposos”, menor es la intensidad del fondo en las zonas bajas del espectro, mientras que es mayor para números de onda superiores a  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Si relacionamos este resultado con el encontrado en el apartado anterior (figura 4.7), se puede concluir cómo existe un gradiente térmico causado por la irradiación de la lámpara con respecto a la temperatura comandada. Por tanto, una vez irradiada la muestra, ésta alcanza una temperatura que necesita un tiempo para que la temperatura que ha adquirido en la cara expuesta a la radiación empiece a bajar y estabilice con la temperatura ambiente. En

otras palabras, comparando las evoluciones de los fondos con los de la dependencia con la temperatura ambiente, se observa la misma tendencia, lo que indica que tras irradiar, la muestra necesita un tiempo de estabilización y las medidas del fondo nos dan cuenta de esa variación de la temperatura.

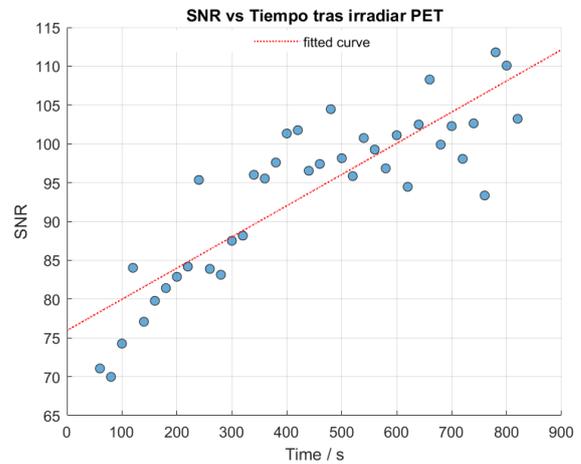
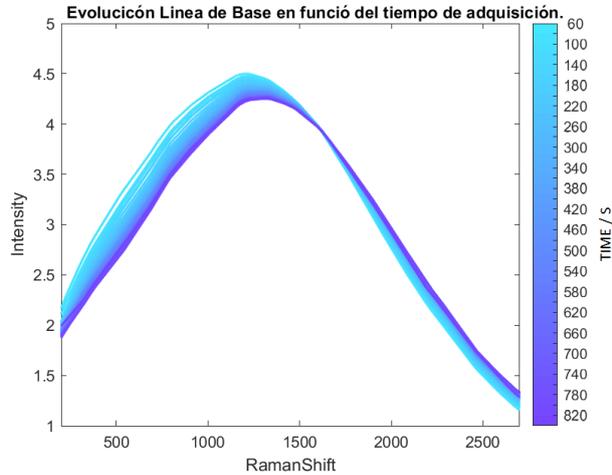


Figura 4.10: *Evolución del fondo de luminiscencia en función del tiempo transcurrido tras la irradiación.* Figura 4.11: *Representación de la SNR con el cambio del tiempo en segundos de medida desde que la muestra deja de estar irradiada.*

Por otro lado, la evolución de la SNR con el tiempo transcurrido hasta tomar cada espectro (figura 4.11), muestra cómo cuanto mayor es el tiempo de estabilización de la temperatura, mayor es su ratio señal - ruido, indicando que el pico de intensidad elegido para el cálculo ( $1612\text{ cm}^{-1}$ ) aumenta en intensidad. Este resultado contrasta con el obtenido en el estudio de la evolución del perfil de fondo ya que, si la temperatura está descendiendo esperaríamos un descenso de la SNR con la temperatura (figura 4.8). Sin embargo, esta aparente incongruencia está posiblemente relacionada con la degradación inducida en la muestra por radiación UV, por lo que habría que estudiar la influencia de la radiación UV que ha incidido sobre el PET para entender este mecanismo.

#### 4.2.2. Verificación del origen de la degradación (foto- vs termo-degradación).

El estudio de los espectros Raman para monitorizar la degradación del PET es potencialmente un buen mecanismo ya que permite observar los daños producidos en el material. Sabiendo que la lámpara de radiación induce incrementos de temperatura debidos a la radiación IR en la muestra, es necesario asegurarse de que los cambios que se observan en las muestras sean producto de degradaciones estructurales debidas en exclusiva a la radiación UV y no al calentamientos que haya podido sufrir la muestra debidas a la radia-

ción IR. Para ello, se realiza un estudio donde se irradia la muestra con la misma lámpara filtrando la radiación UV, y se comparan los resultados con las variaciones observadas cuando no se filtra el rango UV, a tres temperaturas diferentes. Los resultados del estudio de las modificaciones en los espectros Raman en función del tipo de radiación incidente son expuestos en este apartado.

Como se ha visto, se utilizan cinco vidrios para cortar la radiación del ultravioleta, manteniendo una radiación en el rango IR de igual o mayor intensidad al no colocar el filtro de densidad neutra (los portas de vidrio reducen la transmisión IR en un 30 %, que queda compensada por la retirada del filtro de densidad neutra, garantizando una radiación IR igual o mayor que la recibida con el filtro).

Los espectros Raman resultantes del estudio tras irradiar la muestra durante 20 minutos dejando pasar el UV y filtrando usando las láminas de vidrio, se muestran en las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 para las tres temperaturas estudiadas. Como se puede observar, cuando la radiación incide directamente sobre la ventana donde se encuentra el PET, los espectros Raman muestran cambios en su perfil de fluorescencia con el tiempo de exposición a la radiación para las tres temperaturas estudiadas. En concreto, para tres minutos de exposición, los espectros de las tres temperaturas dejan de tener prácticamente señal y aparece un aumento del perfil de fluorescencia en partes bajas del espectro. Este hecho, añadido al color final que presentaba la pastilla, muestra cómo efectivamente la estructura molecular de las muestras ha sido dañada por la combinación de radiación UV + IR.

En contraste con este resultado, cuando se colocan los vidrios entre la fuente de radiación y la muestra, este perfil de fluorescencia de los espectros Ramna no se ve modificado: no hay cambios significativos en el fondo del espectro comparado con el tiempo que ha estado expuesta la muestra para ninguna de las tres temperaturas como cuando solo se irradia con IR (sin UV). Además, para 20 minutos de radiación incidente, las muestras no presentaban cambios de aspecto.

Estos resultados nos aseguran que, al no presentar cambios espectrales cuando solamente se irradia con IR, las variaciones espectrales y degradación observada cuando se irradia con IR + UV están causadas por la presencia de este tipo de radiación.

La evolución de la SNR se muestra en la figura 4.15 tanto para las medidas realizadas filtrando la radiación UV (con vidrios) y permitiendo el paso de la radiación UV (sin vidrios). En función del tiempo de radiación UV + IR, se observa cómo la SNR cae de manera rápida, debido que tras los primeros minutos de radiación las intensidades de los picos caen hasta valores cercanos al nivel de ruido. Por el contrario, cuando se colocan los vidrios al dispositivo experimental, irradiado únicamente con IR, vemos como, para 0 °C

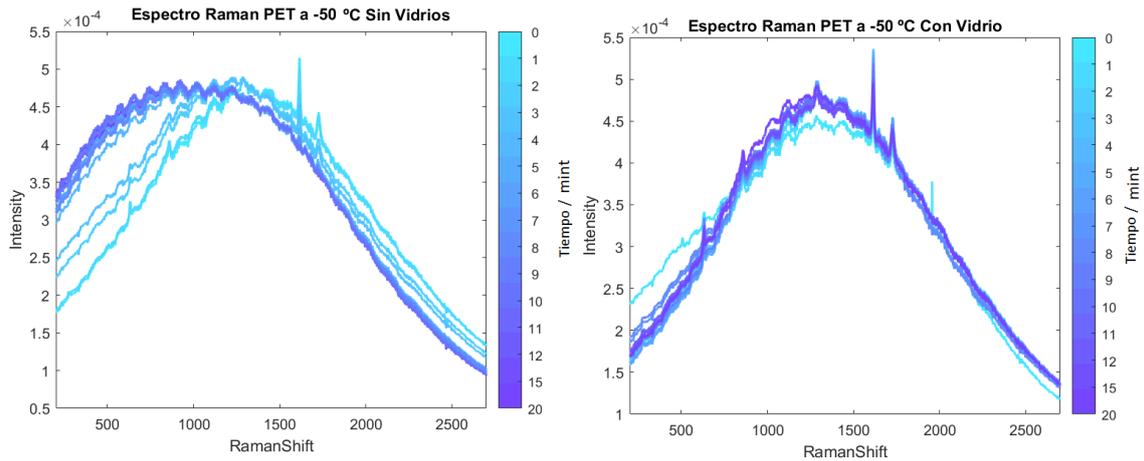


Figura 4.12: *Espectros PET a -50 °C con radiación UV y UV+IR.*

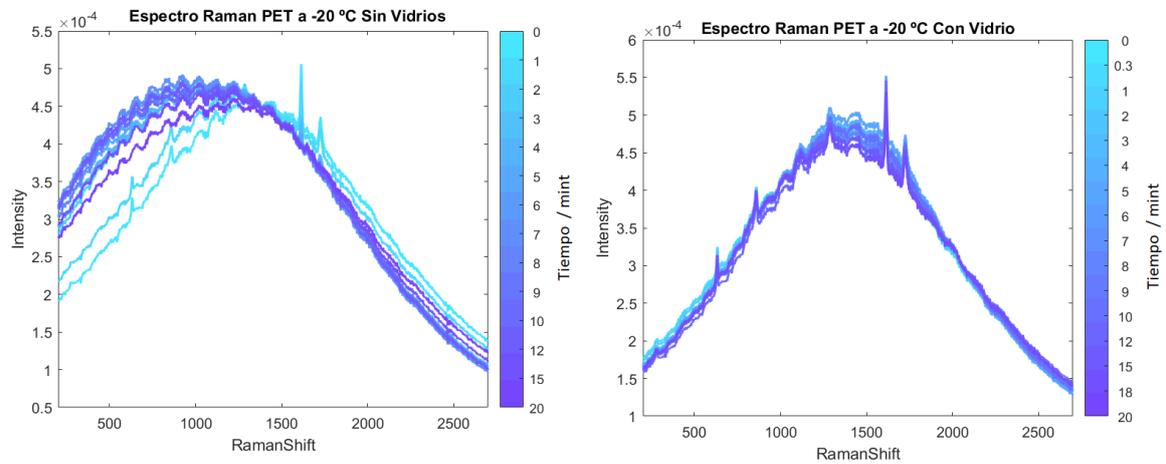


Figura 4.13: *Espectros PET a -20 °C con radiación UV y UV+IR.*

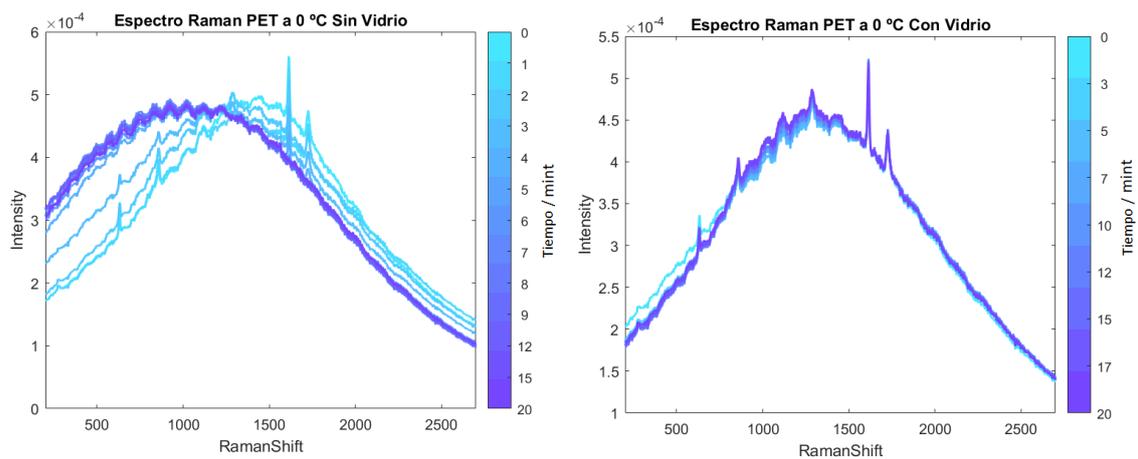


Figura 4.14: *Espectros PET a 0 °C con radiación UV y UV+IR.*

y -20 °C no se aprecia una variación en la SNR, que durante los 20 minutos de irradiación mantiene un valor más o menos constante. Sin embargo, sí que se aprecia una cierta caída

para los valores a temperaturas de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  si bien en ningún caso comparable con la caída observada en presencia de radiación UV.

De manera general, se puede decir que la variación de la SNR cuando solamente hay radiación IR, tiende a seguir unos valores más o menos constantes para los cuales existen ciertas variaciones donde el alto ruido de fondo que se tiene juega un papel importante.

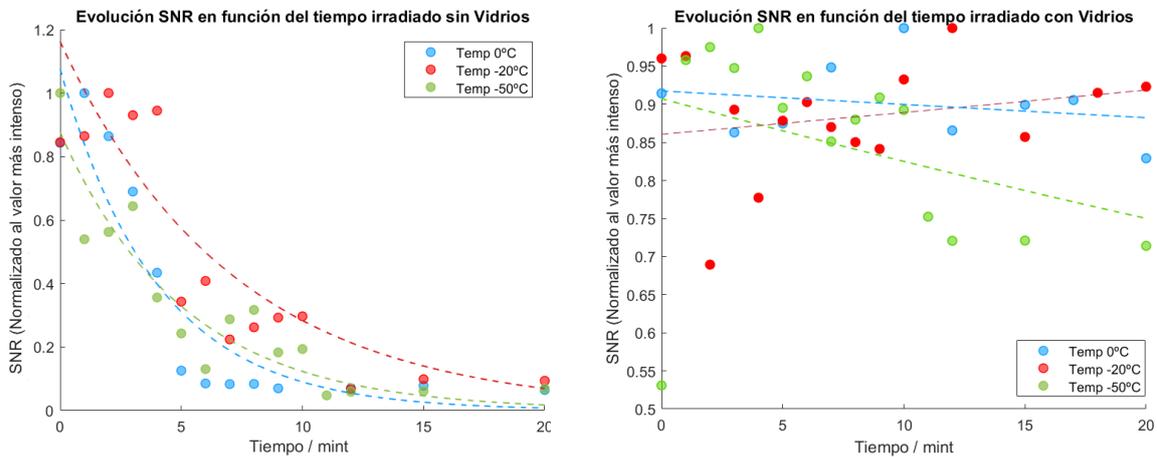


Figura 4.15: Evolución de la SNR en función de la dosis irradiada la muestra con y sin vidrios.

Los resultados hasta aquí expuestos, muestran como la cantidad de radiación que llega a la muestra juega un papel clave para estudiar cómo se degrada el PET. Una gran cantidad de IR hace que la muestra se caliente al aumentar las vibraciones moleculares. Este calentamiento afecta a las medidas Raman por lo que hay que fijar unos parámetros de medida fijos de forma que siempre se tomen medidas transcurrido un tiempo fijo desde que se deja de irradiar. También se ha visto como los cambios espectrales no se observan cuando únicamente se irradia con radiación IR en contraste con los resultados cuando se deja pasar todas las longitudes de onda. Esto nos indica que la degradación del PET viene causada por la presencia de la radiación UV que incide en el PET.

Todos estos resultados nos ayudan a entender el mecanismo de degradación que tiene lugar en el PET, así como para configurar el montaje para el estudio de la degradación del PET. De esta manera, se establece una configuración final en la cual se utiliza el filtro de densidad neutra, permitiendo el paso de todas las longitudes de onda del espectro de emisión de la lámpara, pero reduzca la cantidad de radiación IR que le llega a la muestra con el fin de reducir y limitar, en la medida de lo posible, los efectos producidos por calentamientos térmicos. Este montaje se acompaña de un procedimiento de adquisición que limita el tiempo de irradiación de la muestra para evitar sobrecalentamientos en los elementos así como en la muestra, controlados de forma externa mediante un termopar colocado sobre el filtro de densidad neutra.

### 4.2.3. Degradación del PET por efecto de radiación UV.

Los resultados anteriormente descritos apuntan a la configuración final para la realización de las medidas. Se ha visto cómo la temperatura ambiente así como los tiempos de relajación/descanso de la irradiación juegan papeles importantes al tener varios efectos térmicos combinados con la radiación UV. Por este motivo, para un estudio correcto del efecto de degradación asociado con la radiación UV es fundamental tener definidos y marcados la configuración del montaje (utilizando el filtro de densidad neutra como se descrito anteriormente), así como los procesos de adquisición de datos, con unos tiempos fijos cortos y constantes de radiación (20 segundos) seguidos por fases de relajación/estabilización de la temperatura de 2 minutos antes de continuar con la irradiación.

#### Análisis del perfil de luminiscencia.

Este estudio se ha realizado con los dos espectrómetros mencionados anteriormente: CW y TRR. Los resultados espectrales Raman con láser continuo se muestran en las figuras 4.16, 4.17 y 4.18. Aquí se representan los espectros Raman del PET para diferentes dosis de radiación recibidas para las tres temperaturas de trabajo (-50 °C, -20 °C y 0 °C). Con la barra de colores se indica el tiempo de radiación recibida, donde los tonos más claros indican menos dosis de radiación y los más oscuros dosis mayores. En todas ellas se aprecia como, en zonas bajas del espectro el fondo aumenta a medida que recibe más radiación, y en zonas altas este perfil se ve disminuido a medida que aumenta la dosis de radiación recibida.

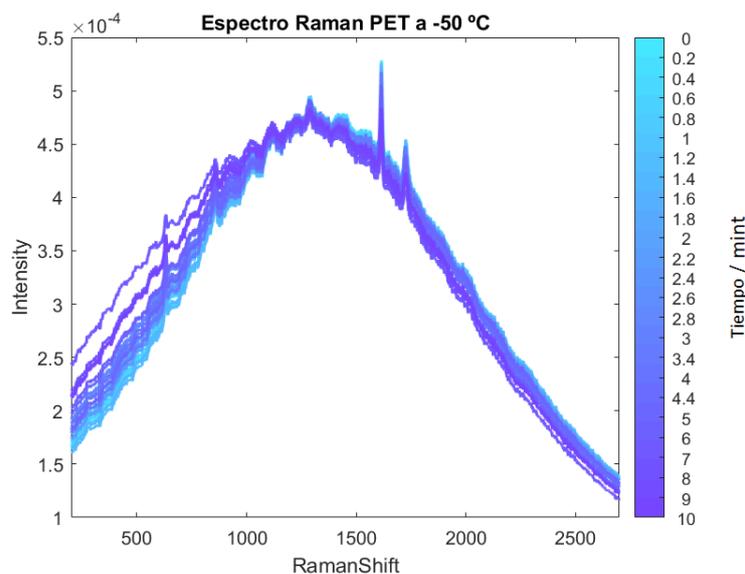


Figura 4.16: Espectros PET normalizados en función del tiempo de radiación en soles Marcianos para -50 °C.

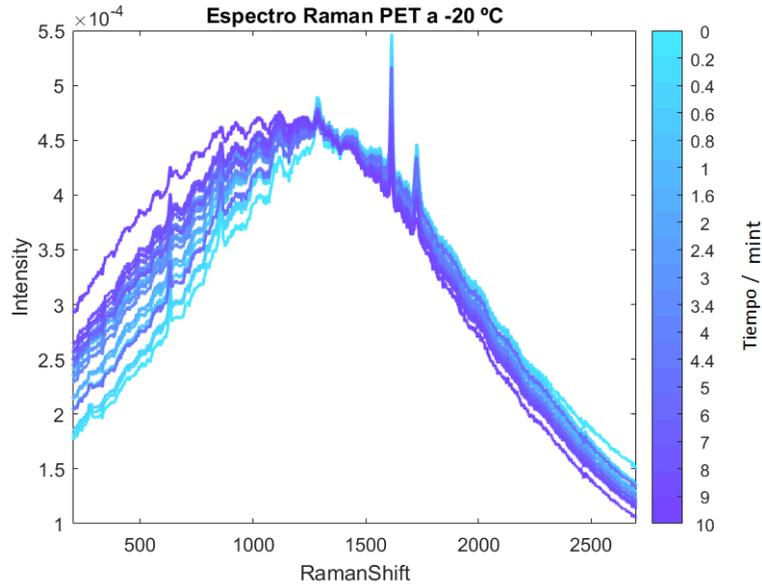


Figura 4.17: *Espectros PET normalizados en función del tiempo de radiación en soles Marcianos para  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .*

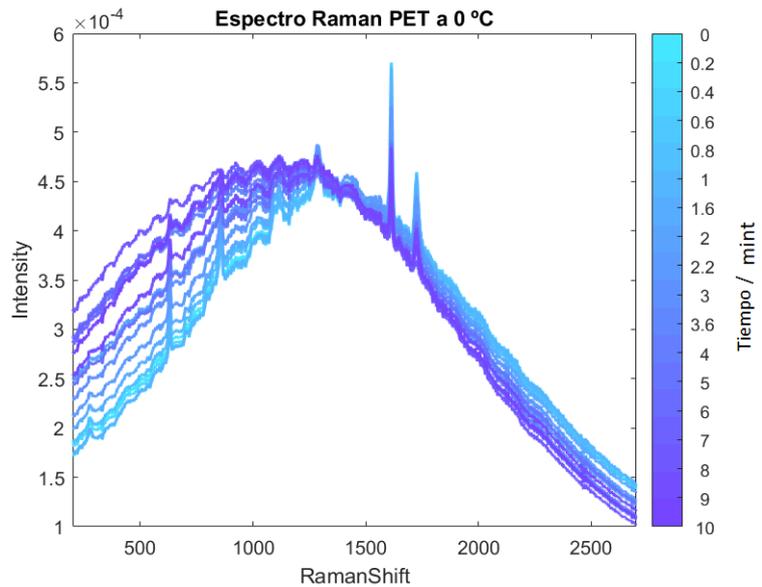


Figura 4.18: *Espectros PET normalizados en función del tiempo de radiación en soles Marcianos para  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .*

Si comparamos con la evolución del fondo que se observa con las variaciones de la temperatura (ver figura 4.7), se observa una variación similar a la obtenida al aumentar la dosis de radiación. Por lo tanto, no es descartable que la variación observada de este fondo pudiera deberse a un aumento de la temperatura del PET al recibir irradiación por IR, ya que, aunque se deje un cierto tiempo de estabilización para que la muestra se refrigere tras cada irradiación, es posible que este tiempo (dos minutos) no sea suficiente para

alcanzar de nuevo la temperatura ambiente (como se ha visto), en el siguiente periodo de irradiación la temperatura de partida está en un valor más alto, por lo que va a ir habiendo un incremento progresivo de la temperatura, y es lo que se observa en el perfil de fondo de luminiscencia del espectro Raman.

Sí que se observa, sin embargo una diferencia en el perfil de fondo tras la irradiación en comparación con la obtenida por efecto exclusivamente térmico: el punto de inflexión sobre el que se produce la pivotación del aumento /disminución del fondo. En el estudio de la dependencia con la temperatura, este punto se situaba entre  $700 - 900 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que tras la irradiación UV este valor aumenta concordando más con la representación de la línea de base en el estudio de la estabilización de la muestra una vez irradiado el PET (ver figura 4.10). Este punto de inflexión también varía en función de la temperatura de trabajo:

$$T = -50 \text{ °C} \longrightarrow 1200 \text{ cm}^{-1}$$

$$T = -20 \text{ °C} \longrightarrow 1350 \text{ cm}^{-1}$$

$$T = 0 \text{ °C} \longrightarrow 1450 \text{ cm}^{-1}$$

Continuando con la comparativa entre las tres temperaturas analizadas, tenemos que, a medida que la temperatura de la muestra es mayor, la diferencia entre el fondo para la muestra sin irradiar y el mismo punto tras haber irradiado 50 minutos, es mayor que para temperaturas menores (la muestra alcanza temperaturas mayores al tener una temperatura ambiente mayor).

Por otro lado es interesante incidir en si el calentamiento de la muestra por la radiación IR puede influir en la velocidad de degradación de las muestras. Efectivamente, si se comparan los espectros obtenidos mediante esta configuración con los que se obtuvieron sin colocar filtro neutro, se observa cómo la tendencia del fondo es la misma, si bien en este caso no se llega a obtener espectros que pierdan totalmente la señal (como sí que pasaba al no colocar el filtro neutro).

Para realizar una comparativa, calculamos las dosis de radiación UV aplicada en cada caso: la irradiancia cuando no se coloca el filtro neutro es de  $0,155 \text{ W/cm}^2$  lo cual implica una dosis total recibida de  $3,1 \text{ W}\cdot\text{mint/cm}^2$  tras 20 minutos de irradiación. En el que utilizaba el filtro neutro se obtenía una irradiancia de  $0,066 \text{ W/cm}^2$ , equivalente, al irradiar durante 50 minutos, a una dosis total de  $3,3 \text{ W}\cdot\text{mint/cm}^2$ . Por lo tanto, las dosis totales recibidas en ambos casos son comparables. Como esta comparativa muestra que la degradación es menor en el caso de la radiación de menor irradiancia (con filtro), se deduce que la muestra no se llega a calentar tanto y le es más fácil conseguir un equilibrio térmico. Y por tanto, se concluye que la degradación observada tras irradiar con UV es debida a una combinación entre un efecto térmico producido por el IR y un la presencia de radiación

UV. O dicho con otras palabras, que la degradación causada por la radiación UV se ve acelerada al aumentar la temperatura de la muestra por efecto de la radiación IR, si bien la radiación IR por si misma, no produce ninguna degradación en las muestras.

Si analizamos ahora los datos obtenidos con el instrumento Raman remoto (TRR), observamos en la figura 4.19 cómo varían los espectros para las tres temperaturas estudiadas en función de la dosis irradiada. En este caso, la temperatura de todas las muestras es la del laboratorio, si bien cambia la temperatura ambiente con la que se ha irradiado cada muestra. En color negro se muestran los espectro PET sin irradiar y a medida que toman más intensidad de color para cada temperatura significa que se ha irradiado más tiempo, es decir ha recibido una mayor dosis.

Como se aprecia, la evolución del espectro es igual a lo encontrado en los espectros tomados con un láser continuo. A medida que incrementa la dosis de radiación el fondo evoluciona a mayores intensidades en zonas bajas del espectro mientras que en zonas altas su intensidad descende. Una diferencia destacable con los resultados anteriores está en que la variación de intensidad ahora es mayor para número de onda altos, siendo la variación de intensidad menos significativa que en el caso anterior para zonas bajas del espectro.

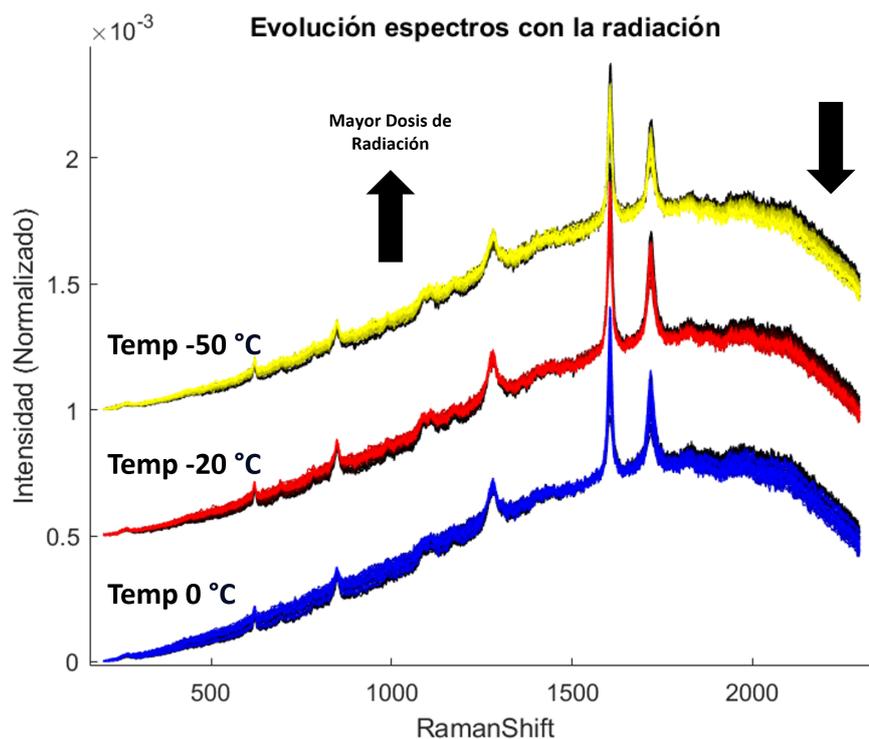


Figura 4.19: Espectros de PET para una temperatura de radiación de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  en amarillo,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  en rojo y  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  en azul. El color negro indica dosis de radiación nulas mientras que colores más intensos mayores dosis de radiación.

## Modificaciones de características espectrales.

Otro aspecto importante en el estudio de la degradación del PET por UV, es estudiar cómo evoluciona la SNR normalizada para que sea comparable (figura 4.20), en función del tiempo irradiado. Los resultados para las tres temperaturas estudiadas muestran cómo la relación señal ruido se ve disminuida con el aumento de la radiación recibida. Para temperaturas más altas (por ejemplo 0 °C) se observa como la disminución en el valor de la SNR es más rápida que para temperaturas más bajas (por ejemplo -50 °C). Este resultado, verifica la conclusión obtenida previamente: a temperaturas más altas, el proceso de la degradación por UV del PET se ve acelerado.

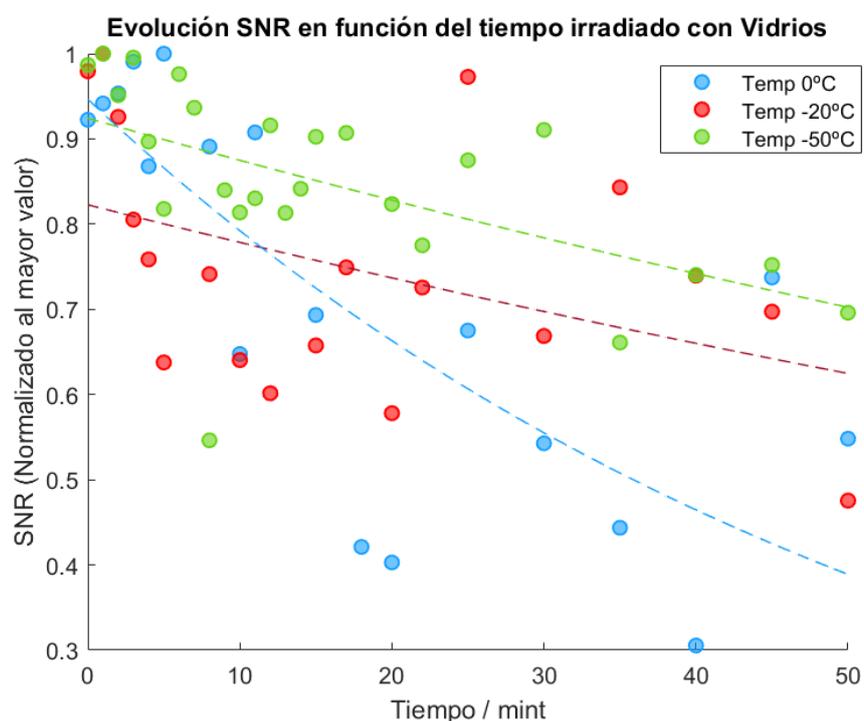


Figura 4.20: Evolución de la SNR en función del tiempo del tiempo de radiación UV incidente en soles marcianos para las tres temperaturas estudiadas.

Por otro lado, para evaluar posibles modificaciones estructurales del polímero, se ha analizado cómo es la evolución de las intensidades de los picos más intensos en las posiciones  $1612\text{ cm}^{-1}$  y  $1728\text{ cm}^{-1}$ . Representando los dos valores para las tres temperaturas analizadas, vemos como se sigue una tendencia lineal, indicando que el ratio de intensidad entre ambas bandas se mantiene constante. Además se ha indicado con una barra de colores el tiempo de radiación recibida. A  $T = -50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la relación entre las intensidades de ambos picos no desciende tanto con el tiempo de radiación como para las otras dos temperaturas. Esto se debe a que la intensidad de los picos desciende de manera más acusada cuando la temperatura ambiente de la muestra es mayor lo que de nuevo indica que a mayores

temperaturas de la muestra, degradación por UV se ve acelerada.

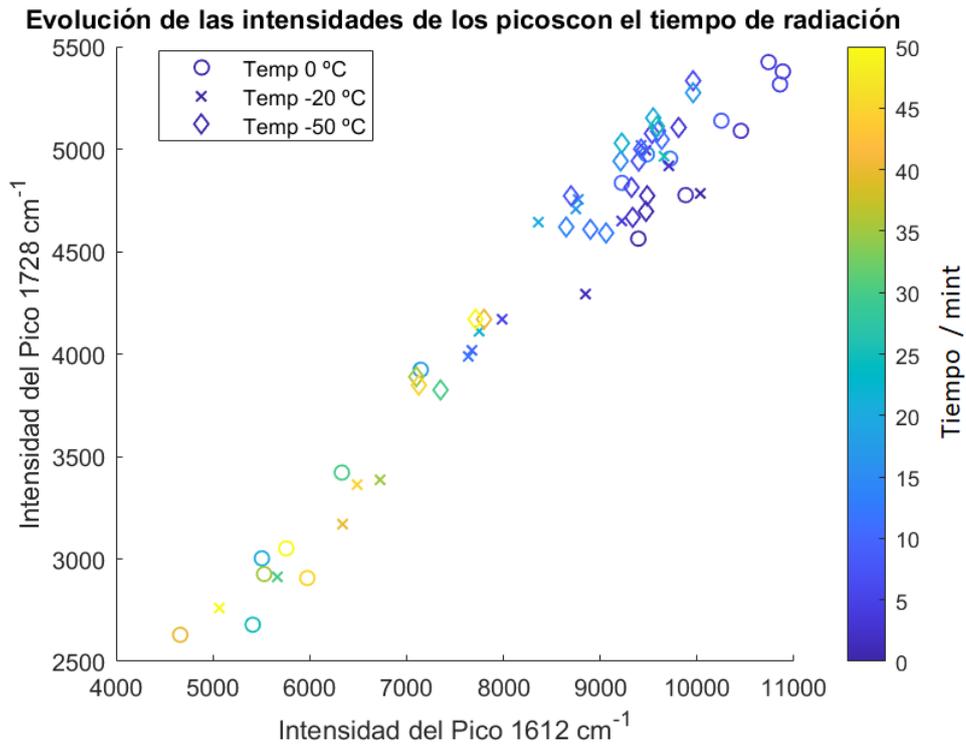


Figura 4.21: Evolución en función del tiempo de radiación entre las intensidades del pico en  $1612 \text{ CM}^{-1}$  en el eje X y la intensidad del pico en la posición  $1728 \text{ cm}^{-1}$  en el eje Y.

# Capítulo 5

## Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo ha sido evaluar el efecto de la temperatura en la degradación sufrida por muestras de PET sometidas a radiación UV, para dar soporte a los ensayos realizados por el Rover Perseverance y el instrumento SuperCam en la superficie de Marte.

Para ello, durante este trabajo se han realizado una serie de tareas para alcanzar dicho objetivo. Por un lado, para poder simular el espectro de radiación UV que llega a la superficie de Marte para nuestro experimento del estudio de la degradación del PET inducida por radiación UV, se ha montado y configurado un sistema de laboratorio con el cual es posible controlar la temperatura ambiente del material, su atmósfera, la radiación UV (similar espectralmente a la de Marte), así como un montaje de espectrómetro Raman para la adquisición de espectros respetando las condiciones ambientales de la muestra. Además, ha sido necesaria una caracterización de todos los parámetros del dispositivo experimental al tratarse de un montaje nuevo.

Los resultados obtenidos han demostrado como el ritmo de degradación causado por UV es mayor a medida que la temperatura aumenta. Este hecho demuestra como los cambios estacionales de la temperatura de Marte pueden afectar al ritmo de degradación del PET, resultado que se incluirá en el estudio y manuscrito que se está realizando en el seno del equipo de ciencia de SuperCam, del que la alumna será co-autora.

Por otro lado se han podido hacer algunas consideraciones adicionales. La muestra de PET en Marte presenta cambios en su color y por consiguiente en su albedo. Al no haber en Marte una capacidad para disipar calor por contacto con la atmósfera, es de esperar que la temperatura de la muestra sea mayor cuanto más oscura se vuelva. Puesto que en este estudio se ha demostrado cómo la temperatura afecta a los perfiles de luminiscencia,

y este efecto se deberá tener en cuenta por el equipo de Mars2020.

Enfocándonos en los resultados obtenidos en la degradación usando el filtro de densidad neutra, se ha realizado una equivalencia en la cual 10 soles marcianos han sido suficientes para ver una degradación del PET, si bien es cierto que acelerado por el calentamiento producido por la radiación IR. Los datos recogidos en Marte muestran como, la muestra ha sido degradada significativamente en un año marciano y que por lo tanto, los posibles restos orgánicos que potencialmente puedan encontrarse en Marte solo sobrevivirían para ser detectables por Raman (SHERLOC o SUPERCAM) en caso de encontrarse en zonas protegidas de la radiación UV. De hecho, detecciones de orgánicos realizadas por SHERLOC han ocurrido en el interior de rocas, tras penetrar algunos mm en la muestra, y asociadas a sulfatos, donde estaban protegidos del UV.

Por otro lado, los análisis realizados por el instrumento TRR muestran que el perfil de luminiscencia para los tiempos de gate usados por SimulCam y SuperCam son análogos a un Raman continuo. A pesar de esto, la peor resolución que muestra el TRR, así como mayor ruido que presenta, han facilitado que se haya podido evidenciar cambios más fácilmente con el equipo Raman de láser continuo que con el remoto. Por lo tanto, cabe esperar que existe una cierta degradación en los materiales orgánicos sin que sea evidente en espectros del instrumento SuperCam. Así mismo, no se observan daños o cambios inducidos por la medida con el láser pulsado, lo que es importante para SuperCam también.

# Bibliografía

- [1] MANGOLD N, GUPTA S, GASNAULT O, DROMART G, TARNAS JD, ET. AL., *Perseverance rover reveals an ancient delta-lake system and flood deposits at Jezero crater, Mars*. Science. 2021 Nov 5;374(6568):711-717. doi: 10.1126/science.abl4051. Epub 2021 Oct 7. PMID: 34618548.
- [2] RODRIGUEZ-MANFREDI, J.A., DE LA TORRE JUAREZ, M., SANCHEZ-LAVEGA, A. ET AL. *The diverse meteorology of Jezero crater over the first 250 sols of Perseverance on Mars.*, Nat. Geosci. 16, 19–28 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41561-022-01084-0>
- [3] COCKELL CS, CATLING DC, DAVIS WL, SNOOK K, KEPNER RL, LEE P, MCKAY CP. *The ultraviolet environment of Mars: biological implications past, present, and future*. Icarus. 2000 Aug;146(2):343-59. doi: 10.1006/icar.2000.6393. PMID: 11543504.
- [4] CARRIER, B. L., ABBEY, W. J., BEEGLE, L. W., BHARTIA, R., LIU, Y. *Attenuation of ultraviolet radiation in rocks and minerals: Implications for Mars Science*. Journal of Geophysical Research: Planets, 124 (2019) <https://doi.org/10.1029/2018JE005758>
- [5] GIL-LOZANO C, FAIRÉN AG, MUÑOZ-IGLESIAS V, FERNÁNDEZ-SAMPEDRO M, PRIETO-BALLESTEROS O, ET.AL., *Constraining the preservation of organic compounds in Mars analog nontronites after exposure to acid and alkaline fluids*. Sci Rep. 2020 Sep 15;10(1):15097. doi: 10.1038/s41598-020-71657-9. PMID: 32934272; PMCID: PMC7492362.
- [6] P. D. ARCHER, ET.AL., *PYROLYSIS OF UV-IRRADIATED ORGANIC MOLECULES – INVESTIGATING POTENTIAL MARTIAN ORGANICS*. Astrobiology Science Conference 2010 (2010).
- [7] MCKAY, DAVID CLEMETT, SIMON GIBSON, EVERETT THOMAS-KEPRTA, KATHIE WENTWORTH, SUSAN *Organic Carbon Exists in Mars Meteorites: where is it on the Martian Surface?* (2010)
- [8] MUNGUIRA, A., HUESO, R., SÁNCHEZ-LAVEGA, A., DE LA TORRE-JUAREZ, M., MARTÍNEZ, G. M., NEWMAN, C. E., ET AL. (2023). *Near surface atmospheric temperatures at Jezero from Mars 2020 MEDA measurements*. Journal of Geophysical Research: Planets, 128, e2022JE007559. <https://doi.org/10.1029/2022JE007559>

- [9] M DE LA TORRE JUÁREZ, A CHAVEZ, L TAMPPARI, A MUNGUIRA, G MARTÍNEZ, *Diurnal cycle of rapid air temperature fluctuations at Jezero crater: Probability distributions, exponential tails, scaling, and intermittency*. Journal of Geophysical Research: Planets (2023). doi: 10.1029/2022JE007458
- [10] CHARLES S. COCKELL. *The Ultraviolet Radiation Environment of Earth and Mars: Past and Present*
- [11] CHARLES S. COCKELL, *THE MARTIAN AND EXTRATERRESTRIAL UV RADIATION ENVIRONMENT1. BIOLOGICAL AND CLOSED-LOOP ECOSYSTEM CONSIDERATIONS*, Acta Astronautica Vol. 44, No. 1, pp. 53±62, 1999
- [12] D. C. CATLING, C. S. COCKEL, AND C. P.McKAY, *ULTRAVIOLET RADIATION ON THE SURFACE OF MARS*.
- [13] M.R. PATELA;, J.C. ZARNECKIA, D.C. CATLINGB, *Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor*. Planetary and Space Science 50 (2002) 915 – 927. [https://doi.org/10.1016/S0032-0633\(02\)00067-3](https://doi.org/10.1016/S0032-0633(02)00067-3)
- [14] JENNIFER L. EIGENBRODE ET AL., *Organic matter preserved in 3-billion-year-old mudstones at Gale crater*, Mars.Science360,1096-1101(2018). DOI:10.1126/science.aas9185
- [15] FARLEY, K.A., WILLIFORD, K.H., STACK, K.M. ET AL., *Mars 2020 Mission Overview*, Space Sci Rev 216, 142 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00762-y>
- [16] BRIONY H.N. HORGAN, RYAN B. ANDERSON, GILLES DROMART, ELENA S. AMADOR, MELISSA S. RICE. *The mineral diversity of Jezero crater: Evidence for possible lacustrine carbonates on Mars*, Icarus,Volume 339 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2019.113526>.
- [17] ZASTROW, A. M. *Distinct Carbonate Lithologies in Jezero Crater*, Mars, Geophys. Res.Lett. 48, e2020GL09236, (2021).
- [18] BROWN, A. J., VIVIANO, C. E., GOUDGE, T. A. (2020). *Olivine-Carbonate Mineralogy of the Jezero Crater Region*. Journal of Geophysical Research: Planets, 125, e2019JE006011. <https://doi.org/10.1029/2019JE006011>.
- [19] *Concepts for Mars Sample Return*, NASA Science, MARS exploration programe, 2020
- [20] WIENS, R. C., MAURICE, S. PEREZ, F. R., *The SuperCam remote sensing instrument suite for the mars 2020 rover: A preview*. Spectrosc. (Santa Monica) 32, 50–55 (2017).
- [21] J.A. MANRIQUE, G. LOPEZ-REYES, A. COUSIN, F. RULL, S. MAURICE, R.C. WIENS, ET.AL., *SuperCam Calibration Targets: Design and Development*, Space Sci Rev (2020) 216:138 <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00764-w1>.

- [22] GUILLERMO LOPEZ-REYES, CEDRIC PILORGET, ANDONI G. MORAL ,JOSE ANTONIO MANRIQUE, ET. AL., *RLS Calibration Target design to allow onboard combined science between RLS and MicrOmega instruments on the ExoMars rover* Journal of Raman Spectroscopy, Septiembre 2020, vol. 51, n. 9. p.1718-1730, DOI: 10.1002/jrs.5832
- [23] J.A. MANRIQUE, JUAN SANTAMARÍA-SANCHO, G. LOPEZ-REYES, M. VENERANDA, ET. AL. ,*EVALUATION OF SIMILITUDES BETWEEN SUPERCAM AND SIMULCAM, A LABORATORY STANDOFF SETUP FOR SUPPORT SCIENCE*. 53rd Lunar and Planetary Science Conference (2022)
- [24] *Zolix Sirius 300W Light Source/Photocatalysis Light Source/Xenon Light Source*, <https://pdf.directindustry.com/pdf/zolix-instruments-co-ltd/zolix-sirius-300w-light-source-photocatalysis-light-source-xenon-light-source/114881-653755.html>
- [25] *M. Veneranda, J. Saiz, G. Lopez-reyes, J.A. Manrique, A. Sanz, C. Garcia-prieto, S.C. Werner, A. Moral, J.M. Madariaga, F. Rull, PTAL, ADAMM and SpectPro : novel tools to support ExoMars and Mars 2020 science operations*, in: Eur. Sci. Congr., Virtual, 2020.
- [26] BHARTIA, R., BEEGLE, L.W., DEFLORES, L. ET AL., *Perseverance's Scanning Habitable Environments with Raman and Luminescence for Organics and Chemicals (SHERLOC) Investigation*. Space Sci Rev 217, 58 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11214-021-00812-z>